

**Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen
mit o-Chinonen, p-Chinonen und 1,2-Diketonen**

von
Hans-Jochen Lang
aus
Tanna/Thür.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit o-Chinonen, p-Chinonen und 1,2-Diketonen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Hans-Jochen Lang

aus

Tanna/Thür.

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 28.1.1969

Dekan:	Professor Dr. H. Wegener
Erstberichterstatter:	Professor Dr. H.J. Bestmann
Zweitberichterstatter:	Professor Dr. G. Hesse

Meiner lieben Frau gewidmet

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich
für das große Interesse an dieser Arbeit
und die ständige Unterstützung durch wertvolle
Anregungen und Ratschläge.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit
von Februar 1967 bis Juli 1968 im
Institut für Organische Chemie II der
Universität Erlangen - Nürnberg.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
1. Allgemeine Betrachtungen zur Chemie der Alkyliden-triphenylphosphorane	2
1.1. Die Darstellung der Alkyliden-triphenylphosphorane	2
1.2. Struktur und Hybridisierung	4
1.3. Reaktivität der Alkyliden-triphenylphosphorane	7
1.4. Reaktion der Alkyliden-triphenylphosphorane mit Mehrfachbindungen	8
1.4.1. Allgemeines	8
1.4.2. Die Wittig-Reaktion	9
1.4.3. Reaktionen mit der CC-Doppelbindung	11
a) Bildung von Cyclopropanderivaten	11
b) Michael-Addition zu Verbindungen vom Alkyliden-triphenylphosphoran-Typ	12
c) Bildung α,β -ungesättigter Carbonsäureester	13
2. Chemische Reaktionen von Chinonen und chinoiden Systemen	14
2.1. Elektronische Beschaffenheit und Klassifizierung der Reaktionstypen von Chinonen	14
2.2. Die 1,6-Addition	25
2.3. Die 1,4-Addition	27
2.4. Die 1,2-Addition	32
2.5. Bisher beschriebene Reaktionen von Yliden mit chinoiden Verbindungen	35

Eigene Arbeiten

3.	Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Chinonen	37
3.1.	Umsetzung von Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran mit p-Chinonen	37
3.1.1.	Die Darstellung der 2-(4-Hydroxyaryl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphorane	37
3.1.2.	Der Reaktionsmechanismus	39
3.1.3.	Die Strukturaufklärung durch spektroskopische Hilfsmittel	41
3.1.4.	Der alkalisch-hydrolytische Abbau	46
3.1.5.	Der säurekatalysierte Hofmann-Abbau	51
a)	Die Bildung der 4-Hydroxyaryl-fumarsäuredimethylester und der 4-Hydroxyaryl-maleinsäuredimethylester	51
b)	Die Strukturzuordnung der cis-trans-isomeren Dicarbonsäure-Derivate	57
3.2.	Umsetzungen von Alkoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoranen mit o-Chinonen	60
3.2.1.	Die Darstellung von Cumarincarbonsäure-(4)-alkylestern	60
3.2.2.	Die Strukturaufklärung durch spektroskopische Hilfsmittel	63
3.2.3.	Strukturaufklärung durch chemische Folgereaktionen	68
3.2.4.	Vergleichssynthese des 7,8-Benzocumarincarbonsäure-(4)-äthylesters	83
3.2.5.	Der Reaktionsmechanismus	85

	Seite
a) Wittig-Reaktion und Michael-Addition	85
b) Der Hofmann-Abbau und die Lactonring-Bildung	91
c) Kritische Betrachtungen anderer erwägbarer Reaktionsmechanismen	93
d) Zusammenfassende Betrachtungen	97
3.3. Die Umsetzung von Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran mit 2-Methoxynaphthochinon-(1,4)	98
3.3.1. Der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit äußerer Faktoren	98
3.3.2. Der Reaktionsmechanismus	108
3.4. Reaktionen des Benzyliden-triphenylphosphorans mit o-Chinonen	113
3.4.1. Die Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit Tetrachlor-o-benzochinon	113
3.4.2. Die Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit Naphthochinon-(1,2) und 9,10-Phenanthrenchinon	115
a) Die Darstellung von 1,2-Diphenylcumarenen	115
b) Der Strukturbeweis durch spektroskopische Hilfsmittel	117
c) Der Strukturbeweis durch chemische Folgereaktionen	121
d) Strukturbeweis durch Parallelsynthese	122
e) Der Reaktionsmechanismus	124
3.5. Reaktion des Benzyliden-triphenylphosphorans mit p-Chinonen	131
3.5.1. Die Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit 2-Methoxynaphthochinon-(1,4)	131

a)	Die Darstellung des 2,3-Diphenyl- 4,5-benzo-6-methoxy-cumarans	131
b)	Strukturbeweis durch spektroskopische Hilfsmittel	133
c)	Der Reaktionsmechanismus	134
3.5.2.	Die Umsetzung von Benzyliden-triphenyl- phosphoran mit 2-Anilino-naphthochi- non-(1,4)	138
3.5.3.	Die Umsetzung von Benzyliden-triphenyl- phosphoran mit weiteren p-Chinonen	143
4.	Die Reaktionen von Alkyliden-triphenyl- phosphoranen mit 1,2-Diketonen	144
4.1.	Allgemeines	144
4.2.	Reaktionen unter Bildung von α,β -unge- sättigten Ketonen	145
4.3.	Reaktionen unter Bildung von 1,3-Dienen und deren Umsetzungen mit Maleinsäurean- hydrid	148
4.3.1.	Durchgeführte Umsetzungen	148
4.3.2.	Die Strukturaufklärung der 1,3-Diene und der Tetrahydrophthalsäureanhydride	151
5.	Umsetzung von Alkoxycarbonyl-methylen-tri- phenylphosphoran mit Isatin	153
6.	Zusammenfassende Betrachtung identischer Protonenresonanzspektren	155
6.1.	Spektren vom ABX - Typ	155

	Seite
6.2.	Spektren vom A_2B - Typ 156
6.3.	NMR-Spektrum des 3,4-Dihydro-5,6,7,8-di- benzocumarincarbonsäure-(4)-methylesters 157
7.	Experimenteller Teil 159
8.	Zusammenfassung 229

Einleitung

An einer großen Anzahl bisher bekannter Reaktionen ist ersichtlich, daß Chinone von Carbanionen unter 1,2-Addition oder unter 1,4-Addition angegriffen werden.

Durch eingehende Untersuchungen wird im ersten Teil dieser Arbeit gezeigt, daß sich o- und p-Chinone mit Alkoxy-carbonyl-methylen-triphenylphosphoranen und mit Benzyli-den-triphenylphosphoran nach einem übereinstimmenden Reaktionstyp umsetzen, wobei primär eine Wittig-Reaktion stattfindet, welche unter 1,2-Addition und nachfolgender Triphenylphosphinoxid-Abspaltung zu einem Chinonmethid führt. Die Polarisierung des Chinonmethid-Moleküls zieht die sofortige Anlagerung eines weiteren Phosphoran-Moleküls unter Michael-Addition nach sich. Das so gebildete Triphenylphosphonium-phenolat-betain stabilisiert sich in Abhängigkeit seiner Substituenten durch Übergang in unterschiedliche Endprodukte, von welchen ausgehend eine Vielzahl von Verbindungen synthetisiert werden können.

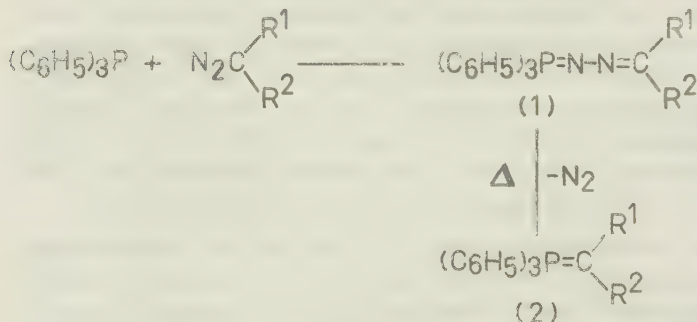
Einen interessanten Sonderfall liefert das 2-Methoxynaphthochinon-(1,4), das sich gegenüber Alkyliden-triphenylphosphoranen unter thermisch milden Bedingungen erwartungsgemäß wie ein p-Chinon verhält. In der Hitze führt diese Umsetzung jedoch zu Substanzen, deren Bildung nur bei o-Chinonen beobachtet werden kann. Der Mechanismus dieser Reaktion konnte aufgeklärt werden.

Um die Ausnahmestellung der chinoiden Systeme zu verdeutlichen, werden im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit die Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit 1,2-Diketonen gegenüberstellend behandelt. Je nach Raumerfüllung der Substituenten führen diese Umsetzungen nach Durchlaufen einer einfachen oder doppelten Wittig-Reaktion zu α,β -ungesättigten Ketonen oder überwiegend zu 1,3-Dienen.

1. Allgemeine Betrachtungen zur Chemie der Alkyliden-triphenylphosphorane

1.1. Die Darstellung der Alkyliden-triphenylphosphorane

Die Synthese von Alkyliden-triphenylphosphoranen (2) durch thermische Zersetzung von Triphenylphosphazinen (1) wurde bereits 1919 von H. Staudinger und J. Meyer ¹⁾ beschrieben, ohne daß die Autoren den theoretischen und präparativen Wert ihrer Entdeckung erkannten.

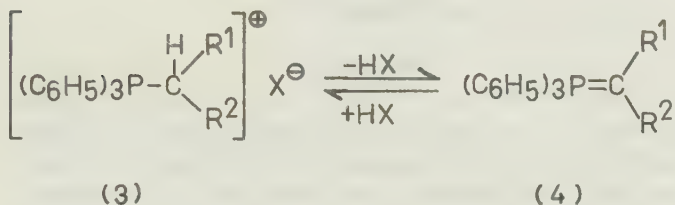


Erst durch die von G. Wittig ²⁾ aufgefundene Carbonylolefinierung, die inzwischen als Wittig-Reaktion in die Literatur eingegangen ist, wurde der Stoffklasse der Alkyliden-triphenylphosphorane großes Interesse entgegengebracht. Außerdem vereinfachte Wittig die Darstellung der

1) H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 2, 635 (1919).

2) G. Wittig und M. Schlosser, *Tetrahedron* 18, 1023 (1962).

Phosphorylide, indem er diese aus den entsprechenden quartären Phosphoniumsalzen (3) zugänglich machte. Durch Einwirkung einer hinreichend starken Base auf (3) wird das zum Phosphor α -ständige acide Proton unter Entstehung des Alkyliden-triphenylphosphorans (4) abgespalten.



Je nach Acidität des Protons in (3) kommen beispielsweise Lithiumphenyl, Lithiumbutyl ³⁾, Natriumamid ⁴⁾, Natriumalkoholat, Kalium-tert.butylat ³⁾, das Natriumdimethylsulfinat ⁵⁾, Natriumhydroxid ⁶⁾ und sogar das Natriumacetylid ⁷⁾ als Basen in einem geeigneten Lösungsmittel zur Anwendung.

3) G.Wittig und U.Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954)

4) G.Wittig, H.Eggers und P.Duffner,
Liebigs Ann.Chem. 619, 10 (1958)

5) R.Greenwald, M.Chaikowsky und E.J.Corey,
J.Am.Chem.Soc. 47, 2002 (1925)

6) O.Isler, H.Gutmann, M.Montavon, P.Rüegg, G.Ryser
und P.Zeller, Helv.Chim.Acta 40, 1242 (1957)

7) G.Wittig und U.Schöllkopf, D.B.P. 951512 (1955) BASF

Triphenylphosphoniumsalz (3) und Ylid (4) verhalten sich zueinander wie ein korrespondierendes Säure-Basen-Paar im Sinne Broensteds ⁸⁾ und können, wie die Reaktionsgleichung verdeutlicht, reversibel durch Entzug oder Anlage eines Protons ineinander übergeführt werden.

1.2. Struktur und Hybridisierung ⁹⁾

Vergleicht man die Ylide des Phosphors mit den entsprechenden Stickstoffyliden, so fallen die Alkyliden-triphenylphosphorane durch ihre verhältnismäßig große Stabilität und hohe Bildungstendenz auf. Dieser Unterschied erklärt sich aus der Fähigkeit des Phosphors, als Element der zweiten Achterperiode des Periodensystems über unbesetzte d-Orbitale zu verfügen, welche das am ~~α~~-C-Atom befindliche Orbital des freien Elektronenpaares überlappen. Es kommt zur Ausbildung eines Resonanzhybrides, das durch die beiden Grenzstrukturen der Ylid- (5) und Ylenform (4) verdeutlicht werden kann.



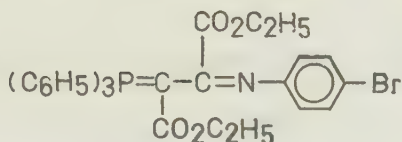
Der überwiegende Anteil der Ylenstruktur ⁴(5) konnte durch röntgenographische Untersuchungen an der Verbindung (6) gesichert werden, wobei Mak und Trotter ¹⁰⁾ einen P-C-Ab-

8) H.J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962)

9) A.W. Johnson, "Ylid Chemistry", Org. Chemistry Bd. 7, 80 (1966)

10) T.C. Mak und J. Trotter, Acta Chryst. 18, 81 (1965)

stand von $1,70 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ermittelten.



(6)

Dieser ist bedeutend kürzer als der $\text{P-C}_{\text{Alkyl}}$ -Abstand von etwa $1,87 \text{ \AA}$ und der durchschnittliche $\text{P-C}_{\text{C}_6\text{H}_5}$ -Abstand von $1,83 \text{ \AA}$ und steht dem von Pauling berechneten Abstand der reinen $\text{P}=\text{C}$ - Doppelbindung von $1,67 \text{ \AA}$ sehr nahe. Die eben beschriebenen Werte stehen jedoch im Widerspruch zu den Untersuchungen von W.Lüttke und K.Wilhelm¹¹⁾. Letztgenannte Autoren ermittelten an Hand infrarot-spektroskopischer Befunde für die Alkyliden-Phosphor-Bindung in Alkyliden-triphenylphosphoranen einen Bindungsgrad von etwa 1,3. Dies bedeutet ein Überwiegen des P-C -Einfachbindungsanteils und somit der Ylid-Struktur (5).

Die bisher an Hand chemischer und physikalischer Untersuchungen gesammelten Kenntnisse sind jedoch nicht ausreichend, um sowohl den genauen Hybridisierungszustand des anionoiden Kohlenstoffatoms wie auch des Phosphoratoms in Alkyliden-triphenylphosphoranen festzulegen. So ergibt sich für das α -Kohlenstoffatom einmal die Möglichkeit einer trigonalen Hybridisierung (7), wobei das unhybridisierte p-Elektronenpaar mit dem gesamten d-Orbital des Phosphoratoms überlappt. Durch neueste Röntgenstrukturuntersuchungen^{11a)} konnte die sp^2 -Hybridisierung des α -Kohlenstoffatoms in nicht-stabilisierten Yliden bewiesen werden.

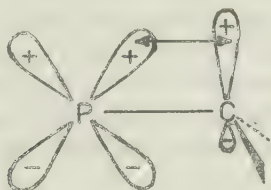
11) W.Lüttke und K.Wilhelm, Angew.Chem. 77, 867 (1965)

11a) J.C.J.Bart, Angew.Chem. 80, 697 (1968)



(7)

Andererseits besteht die Möglichkeit, daß das am α -Kohlenstoffatom befindliche freie Elektronenpaar sp^3 hybridisiert ist (8) und ebenfalls mit einem d-Orbital des Phosphoratoms zur Überlappung kommt.



(8)

Für die Möglichkeit der trigonalen sp^2 -Hybridisierung (7) sprechen die Untersuchungen von Cram ¹²⁾, der das Verhältnis von Wasserstoff-Deuterium-Austausch und der damit zusammenhängenden Racemisierung an solchen Verbindungen verfolgte, die in α -Stellung zu ihrem optisch aktiven Kohlenstoffatom eine Heteroatomgruppierung besitzen, welche zur Ausbildung einer $d\pi-p\pi$ -Überlappung befähigt ist.

Das Vorliegen eines sp^3 -hybridisierten Elektronenpaares in (8) wird durch die Befunde wahrscheinlich gemacht, nach denen Brückenkopf-Carbanionen in bicyclischen Systemen mit eindeutig sp^3 -bastardisierten freien Elektronenpaar

12) D.J.Cram, R.D.Trepka und P.St.Janiak,
J.Am.Chem.Soc. 86, 2731 (1964)

durch benachbarte Heteroatomgruppen stark stabilisiert werden.¹³⁾.

1.3. Reaktivität der Alkyliden-triphenylphosphorane

Die Reaktivität der Alkyliden-triphenylphosphorane resultiert aus der Polarität der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung, welche durch die Substituenten am Methylenkohlenstoffatom beeinflusst wird.

Verknüpft man beispielsweise das Methylenkohlenstoffatom mit einem ungesättigten und resonanzfähigen Substituenten R^1 , so hat das freie Elektronenpaar der Ylidform (5) die Möglichkeit, sich über das ungesättigte System des Substituenten zu delokalisieren. Dies zeigt sich deutlich in der verminderten Nucleophilie und Stabilitätszunahme des Alkyliden-triphenylphosphorans. Für den elektronenanziehenden Effekt des Substituenten R^1 gilt folgende Reihe:



Ist zusätzlich der Substituent R^2 zu einer entsprechenden Mesomerie befähigt, so erhält man im allgemeinen Phosphorylide, die gegenüber Aldehyden und Ketonen inert sind. Als Beispiel eines Ylides mit maximaler Elektronendelokalisierung darf das Cyclopentadienyliden-triphenylphosphoran (9) ^{14), 15)} gelten, bei dem das Cyclopentadienyl-Anion als quasiaromatisches System am Phosphoratom substituiert ist.

13) W.von Doering und L.K.Lewy, J.Am.Chem.Soc. 77, 509 (1955)

14) F.Ramirez und S.Levy, J.Am.Chem.Soc. 79, 67 (1957)

15) F.Ramirez und S.Dhersowitz, J.org.Chem. 22, 41 (1957)



1.4. Reaktionen der Alkyliden-triphenylphosphorane mit Mehrfachbindungen

1.4.1. Allgemeines

Seit der Entdeckung der Carbonylolefinierung durch Wittig wurde in den Folgejahren eine große Anzahl an Reaktionen von Alkylidentriphenylphosphoranen mit Mehrfachbindungen beschrieben, so die Umsetzungen mit olefinischen CC-Doppelbindungen, mit NO- und CN-Doppelbindungen ¹⁶⁾, mit Phenylisocyanat ¹⁷⁾¹⁸⁾, mit CS-Doppelbindungen ¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾, mit Phenylazid ²²⁾, mit Diazoverbindungen ²³⁾²⁴⁾, mit der CC-Dreifachbindung des Acetylen-

16) H.J.Bestmann und F.Seng, Angew.Chem. 75, 475 (1963)

17) H.Staudinger und J.Meyer, Ber.dtsch.chem.Ges.

53, 72 (1920)

18) S.Trippet und D.M.Walker, J.Chem.Soc.(London),

1959, 3874

19) U.Schöllkopf, Angew.Chem. 71, 260 (1959)

20) T.J.Bieber und E.H.Eismann, J.org.Chem. 27, 678 (1962)

21) H.J.Bestmann, R.Engler und H.Hartung, Angew.Chem.

78, 1110 (1966)

22) H.Hoffmann, Chem.Ber. 95, 2563 (1962)

23) G.Wittig und M.Schlosser, Tetrahedron 18, 1023 (1962)

24) G.Märkl, Tetrahedron Letters 1961, 811

carbonsäure-esters ²⁵⁾ und der CN-Dreifachbindung in Nitrilen ²⁶⁾.

1.4.2. Die Wittig-Reaktion

Unter der Wittig-Reaktion versteht man die Umsetzung eines hinreichend reaktiven Alkyliden-triphenylphosphorans mit der Carbonylgruppe eines Aldehydes oder Ketons. Dabei kommt es zur Abspaltung von Triphenylphosphinoxid unter Bildung einer olefinischen Doppelbindung. In Zusammenfassungen von U.Schöllkopf ²⁷⁾, S.Trippet ²⁸⁾ und A.Maercker ²⁹⁾ wird die breite Anwendbarkeit des Verfahrens aufgezeigt.

L.D.Bergelson und M.M.Schemjakin ³⁰⁾ konnten durch die Anwendung geeigneter Reaktionsbedingungen und unter Ausnutzung struktureller Faktoren beweisen, daß die Carbyl-olefinierung sterisch teilweise kontrollierbar ist.

Der Mechanismus der Wittig-Reaktion läßt sich so verstehen, daß primär das Ylid (10) die polarisierte Doppelbindung der Carbonylgruppe (11) unter Bildung eines Triphenylphosphonium-alkoholat-betains (12) angreift.

25) H.J.Bestmann und O.Rothe, Angew.Chem. 76, 569 (1964)

26) A.Blade-Font, W.E.McEwen und C.A.Vander Werf,

J.Am.Chem.Soc. 82, 2646 (1960)

E.Zbiral, Mh.Chem. 96, 1967 (1965)

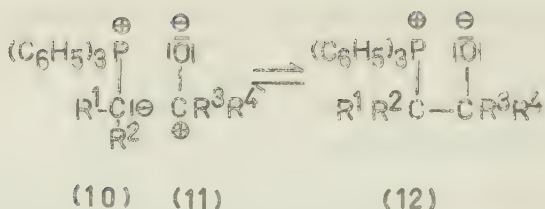
27) U.Schöllkopf, Angew.Chem. 71, 260 (1959)

28) S.Trippet, Quart.Reviews 17, 406 (1963)

29) A.Maercker, Org.Reactions 14, 270 (1965)

30) L.D.Bergelson und M.M.Schemjakin,

Angew.Chem. 76, 113 (1964)



Die Bildung der Betain-Zwischenstufe (12) verläuft reversibel und wurde mehrfach nachgewiesen ³¹⁾³²⁾³³⁾. Da der Phosphor befähigt ist, über die Ausbildung eines Elektrophilbetains pentavalent aufzutreten ³⁴⁾, wird im folgenden Reaktionsschritt unter Durchlaufen eines viergliedrigen Übergangszustandes (13) eine Phosphor-Sauerstoff-Bindung geknüpft, die den Zerfall in Triphenylphosphinoxid (14) und Olefin (15) ermöglicht.



Bei der Umsetzung von Epoxiden ³⁵⁾ und cyclischen Carbonaten ³⁶⁾ entstehen ebenfalls Phosphonium-betaine als Reaktionszwischenstufen.

31) H.J.Bestmann und T.Denzel, Tetrahedron Letters
1966, 3591

32) M.Schlosser, Angew.Chem. 76, 683 (1964)

33) H.Pfüller, Diplomarbeit Univ.Erlangen-Nürnberg (1968)

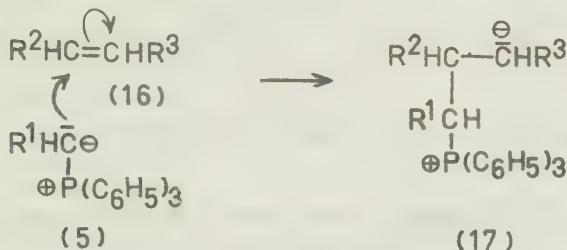
34) G.Wittig und R.Rieber, Liebigs Ann.Chem. 562, 187 (1949)

35) G.Wittig und H.Haag, Chem.Ber. 88, 1654 (1955)

36) P.T.Keough und M.Grayson, J.org.Chem. 27, 1817 (1962)

1.4.3. Reaktionen mit der CC-Doppelbindung

Alkyliden-triphenylphosphorane (5) reagieren mit hinreichend aktivierten olefinischen CC-Doppelbindungen (16) unter nucleophiler Addition zu einem primär sich bildenden Betain (17).



In Abhängigkeit zur elektronischen Wirkung des Substituenten R^1 kann sich das polare Additionsprodukt (17) durch drei verschiedene Sekundärreaktionen stabilisieren, nämlich

- a) unter Bildung von Cyclopropanabkömmlingen,
- b) unter Michael-Addition zu Verbindungen vom Alkyliden-triphenylphosphoran-Typ und
- c) unter Entstehung von α,β -ungesättigten Dicarbonsäureestern.

a) Bildung von Cyclopropanderivaten

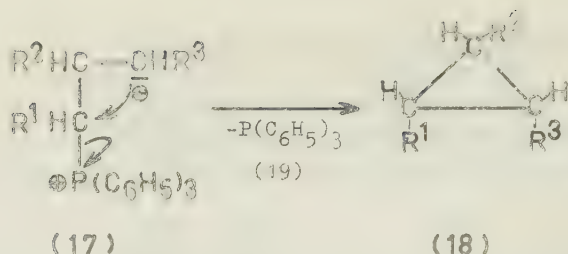
Das Betain (17) wird durch den Rest R^1 mit positivem induktiven Effekt ³⁷⁾ befähigt, unter Abspaltung von Triphenylphosphin (19) in ein Cyclopropanderivat (18) überzugehen ³⁸⁾³⁹⁾⁴⁰⁾.

37) H.J.Bestmann und F.Seng, Angew.Chem. 74, 154 (1962)

38) J.P.Freeman, Chem.and Ind. 1959, 1254

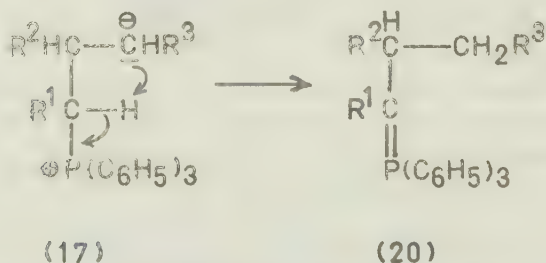
39) R.Mechoulam und F.Sondheimer, J.Am.Chem.Soc. 80, 4386 (1958)

40) G.Joachim, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1968)



b) Michael-Addition zu Verbindungen vom Alkyliiden-triphenylphosphoran-Typ

Besitzt der Rest R^1 dagegen einen negativen induktiven Effekt, und kann er weiterhin das durch Abspaltung des α -ständigen Protons entstehende freie Elektronenpaar delokalisieren, so entsteht ein neues stabiles Alkyliiden-triphenylphosphoran (20). Die Reaktion entspricht der Michael-Addition eines Phosphorylides an ein Olefin³⁷⁾⁴¹⁾.



Eine vermutlich ebenfalls über eine Michael-Addition verlaufende Reaktion wird von S.Trippet⁴²⁾ beschrieben. Bei

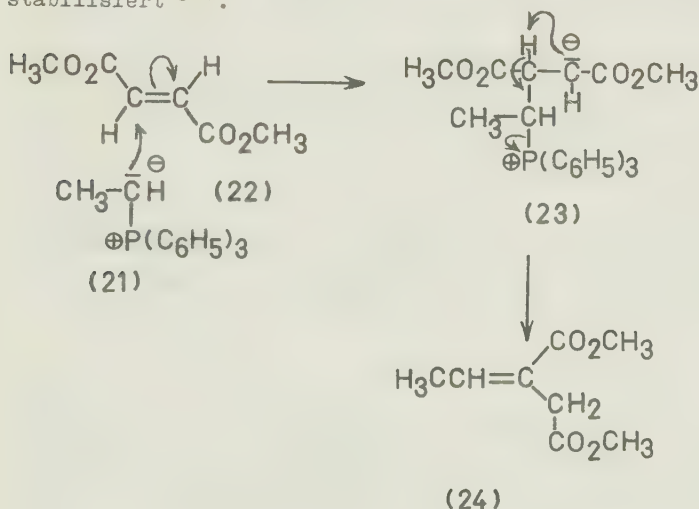
41) E.D.Bergmann, D.Ginsberg und R.Pappo,
Org.Reactions 10, 179 (1959)

42) S.Trippet, J.Chem.Soc.(London) 1962, 4733

der Pyransynthese aus Acylallen und Alkyliden-triphenylphosphoranen ⁴³⁾ wird in gleicher Weise die Stufe eines Michael-Adduktes durchlaufen.

c) Bildung α,β -ungesättigter Carbonsäureester

Bei der Addition des Äthyliden-triphenylphosphorans (21) an Fumarsäuredimethylester (22) wird ebenfalls ein polares Additionsprodukt (23) gebildet, das sich jedoch unter Protonenwanderung und Abspaltung von Triphenylphosphin (19) zum cis- und trans- β -Methylitaconsäure-dimethylester (24) stabilisiert ³⁹⁾.

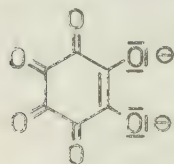


43) H.Strzelecka, M.Simalty-Siemiatychi und Ch.Prevost, C.r.Acad.Sci. 257, 926 (1963).

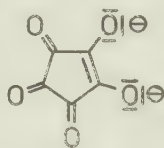
2. Chemische Reaktionen von Chinonen und chinoiden Systemen

2.1. Elektronische Beschaffenheit und Klassifizierung der Reaktionstypen von Chinonen

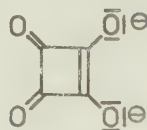
In jüngster Zeit wurde eine Reihe von Dianionen der allgemeinen Summenformel $(C_nO_n)^{m-}$ untersucht, deren aromatischer Charakter von R. West ⁴⁴⁾⁴⁵⁾⁴⁶⁾⁴⁷⁾ vorausgesagt und eingehenden Studien zugeführt wurde. Von den Gliedern dieser Verbindungsklasse sind die Dianionen der Rhodizonsäure (25), der Krokonsäure (26) und der Quadratsäure (27) die bekanntesten.



(25)



(26)



(27)

Die Anwendung der Hückelschen $4n+2$ - Regel auf die mesomeren Grenzstrukturen des Quadratsäure-Dianions (28a), (28b), (28c) läßt erkennen, daß es sich um aromatische Systeme ($n=0$) handelt, deren beide π -Elektronen der CC-Dop-

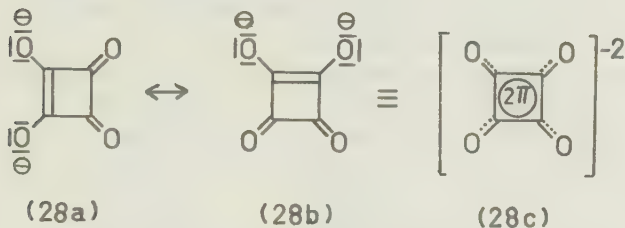
44) R. West, H. Niu, D. L. Powell und M. V. Evans, J. Am. Chem. Soc. 82, 6204 (1960)

45) R. West und D. L. Powell, J. Am. Chem. Soc. 85, 2577 (1963)

46) M. Ito und R. West, J. Am. Chem. Soc. 85, 2580 (1963)

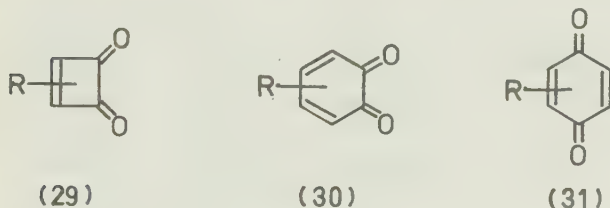
47) R. Breslow, Chem. Engng. News 43, 90 (1965)

pelbindung durch die positiven Ladungen der Carbonyl-Kohlenstoffatome über den gesamten Ring delokalisiert werden können.



Einen ausgeprägten aromatischen Charakter zeigt die Quadersäure auch in ihrem chemischen Verhalten, da das aromatische 2π -Elektronensystem nach Aufhebung der Konjugation durch nucleophilen Angriff versucht, sich unter Rückbildung der stabilen Cyclobutendionstruktur zu regenerieren 48)49)50)51a).

Beim Einführen einer weiteren CC-Doppelbindung in das Ringsystem der Cyclobutendione (29) erhält man das Strukturbild des o- bzw. p-Chinons (30) und (31).



-
- 48) A.Treibs und K.Jacob, Angew.Chem. 77, 680 (1965)
 49) A.Treibs und K.Jacob, Liebigs Ann.Chem. 699, 153 (1966)
 50) H.E.Sprenger und W.Ziegenbein, Angew.Chem. 78, 937 (1966)
 51a) H.E.Sprenger und W.Ziegenbein, Angew.Chem. 80, 541 (1968)

Eine den Grenzstrukturen (28) entsprechende hypothetische Delokalisierung der π -Elektronen im chinoiden System (30) und (31) würde jedoch zu einem nicht aromatischen, sehr energiereichen cyclisch konjugierten 4π -Elektronensystem führen, dem als Mesomeriealternative keine Bedeutung zuzusprechen ist.

Diese Befunde lassen sich zu einer überraschend einfachen Regel verallgemeinern, indem man die Verbindungen (25), (26) und (27) als Carbonylhomologe des Cyclopropenons (32) auffaßt,



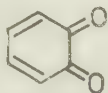
welche in Erfüllung der Aromatizitätsbedingung durch die Hückel-Regel eine bedeutend höhere Stabilität zeigen, als die Carbonylhomologen des Cyclobutadiens (33), das bisher noch nicht dargestellte Cyclopentadienon (34) und die Chinone (35) und (36).



(33)



(34)



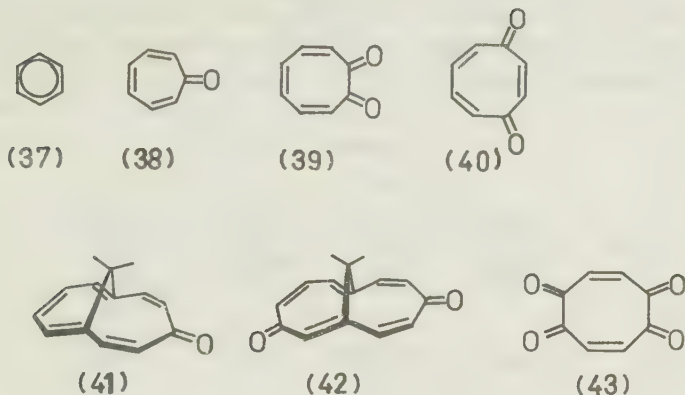
(35)



(36)

In Fortführung dieser Abstraktion müßte man ebenso wie beim Monocarbonylhomologen des Benzols (37), dem Tropon (38), auch z.B. bei den beiden Dicarbonylhomologen, den Cyclooctatrienonen (39) und (40), sowie bei den Mono- und Dicarbonylhomologen des 1,6-Methano-cyclodecapentans (41) und (42) aromatischen Charakter nachweisen. Dagegen sollte das Tetracarbonylhomologe des Cyclobutadi-

ens, das Cyclo-octadien-tetraon (43), eine Verbindung mit echten chinoiden Eigenschaften sein.



Diese hier sehr kurz umrissene und zu weitführenden Verallgemeinerungen verwendbare Hypothese erlaubt nicht nur ein qualitatives Verständnis aromatischer und chinoider cyclisch-konjugierter Carbonylverbindungen, sondern läßt auch die Chancen zur Herstellung ähnlicher Systeme abschätzbar erscheinen. Weiterhin steht diese Regel im Widerspruch zu der mehrfach in der Literatur 51a)51b)52) vertretenen Meinung, Derivate des Cyclobutendions seien als o-Chinone des Cyclobutadiens auffaßbar, was mit den Eigenschaften dieser Verbindungsklasse durchaus nicht in Einklang zu bringen ist 50)51a).

Diese Regel läßt sich ebenso auf das reaktive Verhalten der Exomethylenhomologen des Cyclobutadiens (33), also

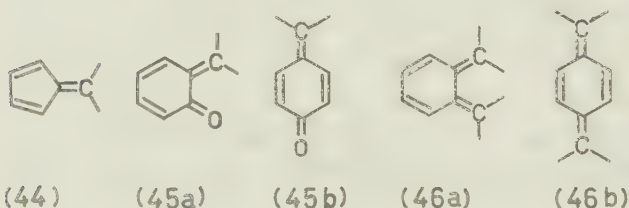
51b) H.Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie,

S.Hirzel-Verlag Leipzig, 11./12.Auflage 1966, 361

52) E.J.Smutny und J.D.Roberts, J.Am.Chem.Soc. 77, 3420

(1956)

auf die Fulvene (44), Methylenchinone (45a) und (45b) und Bismethylenchinone.⁵³⁾ (46a) und (46b) übertragen. Diese Verbindungen sind bestrebt, sich in übereinstimmenden Reaktionstypen zu stabilisieren und ihren energiereichen Zustand aufzugeben.



Wie eine Berechnung des Cyclobutadiens nach der MO-Methode⁵⁴⁾ ergab, liegt (33) als Bisradikal in einem Triplettzustand vor. Die hier angestellte Hypothese fordert demzufolge auch von (46a) und (46b) einen, dem Cyclobutadien analogen Zustand. Wie weiter unten erläutert wird, ist die CO-Doppelbindung der Chinone bei Zufuhr von Lichtenergie befähigt, in ein Bis-Radikal überzugehen, obwohl die vorliegende ungleiche Ladungsverteilung einer Radikalbildung stark entgegenwirkt. Es läßt sich abschät-

53) Im Rahmen dieser Arbeit werden die Verbindungstypen (45) und (46) nach Th.Zincke als "Methylenchinone" resp. als "Bismethylenchinone" bezeichnet, während sie von Bistrzicky und Herbst bzw. von Baeyer und Villiger "Chinomethane" oder "Chinonmethide" genannt wurden:

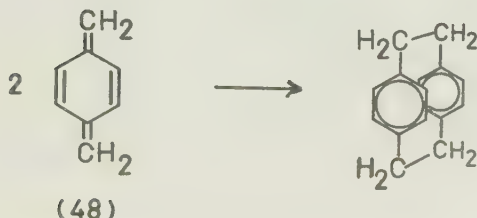
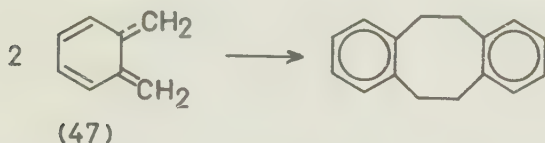
Th.Zincke, Ann.d.Chemie 320, 149 (1903)

A.Bistrzicky und C.Herbst, Ber.dtsch.chem.Ges.
36, 2336 (1903)

A.Baeyer und V.Villiger, Ber.dtsch.chem.Ges.
37, 2856 (1904)

54) D.P.Craig, J.Chem.Soc.(London) 1951, 3175

zen, daß die entsprechende Radikalbildung der wenig polaren exocyclischen CC-Doppelbindung an einem Bismethylenchinon ungleich leichter erfolgt. Dies kann eindrucksvoll durch die von H.E.Winberg ⁵⁵⁾ beschriebenen Dimerisationen des o- und p-Xylylens (47) und (48) belegt werden, die nach der Woodward'schen Faustregel $m + n = 4q$ für $q=1$ ⁵⁶⁾ ausschließlich radikalisch ablaufen dürfen.



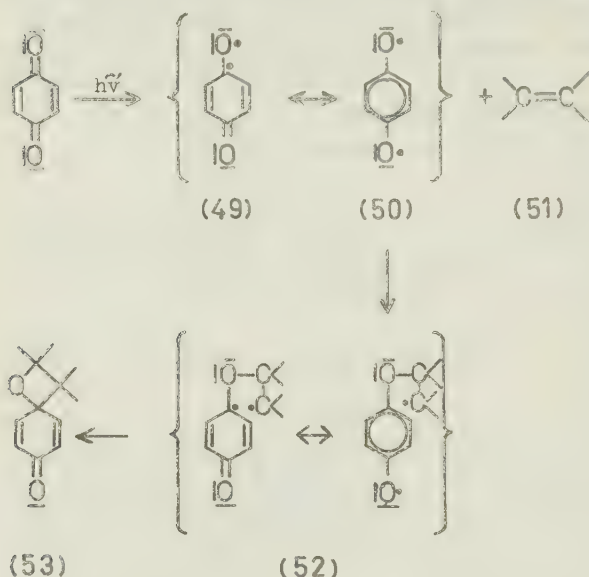
Obwohl Chinone sich wegen der stark heterolytisch auf das carbocyclische Ringsystem wirkenden Carbonylgruppen bevorzugt nach polaren Mechanismen umsetzen, wurden auch hier sehr glatt verlaufende lichtinduzierte Reaktionen ⁵⁷⁾ gefunden, was mit obiger Regel in Einklang steht. Durch einen $n\pi^*$ -Übergang eines am Sauerstoffatom befindlichen p-Elektrons in ein antibindendes π -Orbital entsteht das Diradikal (49), das allerdings wegen des aus der Aromatisierung resultierenden Energiegewinns nahezu ausschließlich in der Grenzstruktur (50) vorliegen dür-

55) H.E.Winberg, F.S.Fawcett, W.E.Mochel und C.W.Theobald, J.Am.Chem.Soc. 82, 1428 (1960)

56) $4q$ beschreibt die während der Cycloaddition entstandene Anzahl an π -Elektronen im Endprodukt.

57) J.M.Bruce, Quart.Reviews 21, 405 (1967)

fte. In Gegenwart von Olefinen (51) reagiert (50) über das Bisradikal (52) zum Spiro-oxetan (53) ⁵⁸⁾.

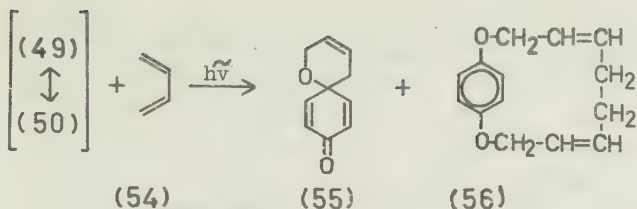


Das Vorliegen des aromatischen Bisradikals (50) kann durch die lichtinduzierte Addition von Butadien-(1,3) (54) an p-Benzochinon bewiesen werden, da man neben dem Spiro-dihydropyran (55) die in geringen Mengen entstandene Ansaverbindung (56) fassen konnte ⁵⁹⁾. Die geringen Ausbeuten an (56) sind statistisch bedingt.

58) D.Bryce-Smith und A.Gilbert, Proc.Chem.Soc. 1964, 87

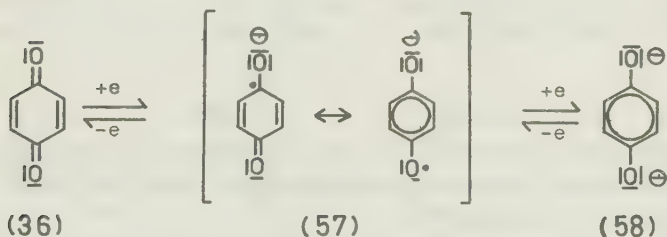
59) J.A.Barltrop und B.Hesp, J.Chem.Soc.(London)

1965, 5182



Nach dem gleichen Prinzip konnten cyclische Olefine ⁵⁸⁾, Acetylene ⁶⁰⁾ und Ketene ⁶¹⁾ mit o- und p-Chinonen zur Reaktion gebracht werden.

Die mesomere Radikal-Grenzstruktur (50) ist ebenfalls für die starke Elektronenacceptorwirkung der Chinone und somit für deren hohes Oxidationspotential verantwortlich zu machen. Der Übergang zweier Elektronen unter Reduktion des Chinons (36) zum Hydrochinon (58) erfolgt reversibel und nach Untersuchungen von Weitz ⁶²⁾ und Michaelis ⁶³⁾ stufenweise, wobei als Zwischenprodukt ein Semichinon (57) auftritt.



60) S.P.Pappas und B.C.Pappas,

Tetrahedron Letters 1967, 1567

61) H.Staudinger und B.Bereza, Liebigs Ann.Chem. 380,

244, (1911)

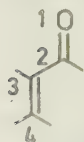
62) E.Weitz, Z.Elektrochem. 34, 543 (1928)

63) L.Michaelis, J.Am.Chem.Soc. 60, 202 (1938)

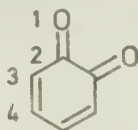
Das mesomere Ionenradikal (57) läßt sich nicht isolieren, sondern dimerisiert sich zum Chinhydron, das als salzhähnliche Molekelverbindung (charge-transfer-Komplex) gedeutet werden muß, in welchem das Chinhydron als Elektronendonator (basischer Teil) und das Chinon als Elektronenacceptor (saurer Teil) wirkt. Freie Semichinone konnten beispielsweise im Semi-Durochinon und im Wursterschen Rot (64) in Substanz dargestellt werden.

Weiterhin kommen die Chinone auf Grund ihrer Elektronenacceptorwirkung in der organischen Chemie als beliebte Oxidations- und Dehydrierungsmittel zur Anwendung (65).

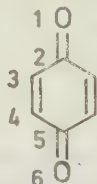
Bei Umsetzungen von Cinonen mit beliebigen Reaktionspartnern stehen diesen mehrere Angriffsmöglichkeiten am chinoiden System zur Auswahl. Um diese zu beschreiben, bedient man sich am günstigsten einer ähnlichen Abzählung, wie sie bei Vinyl-ketonen (59) üblich ist.



(59)



(35)



(36)

Die aktivierte CC-Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 4 ist insbesondere bei p-Chinonen (36) für Cycloadditionen geeignet.

Über Diels-Alder-Reaktionen an p-Chinonen existieren einige ausführliche Zusammenfassungen (66)(67).

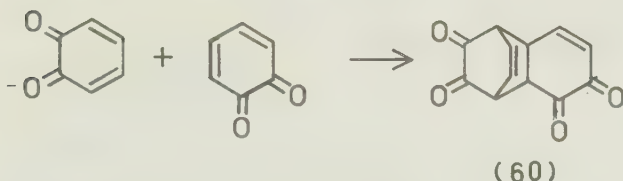
64) E.Müller, Angew.Chem. 65, 315 (1953).

65) R.F.Arnold, J.Am.Chem.Soc. 61, 1407 (1939) und 62, 983 (1940).

66) J.Sauer, Angew.Chem. 78, 233 (1966)

67) L.W.Butz und A.W.Rytina, Org.Reactions 5, 136 (1949)

Wie die bei vielen o-Chinonen beobachtete Dimerisation (68)(69)(70) zeigt, können diese Verbindungen in Diels-Alder-Reaktionen prinzipiell als Dien und als Dienophil reagieren, z.B. zu (60).



In der überwiegenden Zahl der Fälle fungieren die o-Chinone jedoch als Dien-Systeme⁷¹⁾. So reagiert z.B. das Tetramethyl-o-benzochinon mit Cyclopentadien, wobei letzteres als Dienophil (!) in die Umsetzung eintritt⁷²⁾. o-Chinone enthalten zwei s-cisoid Diensysteme, das carbocyclische des Sechsrings sowie das der Diketo-Gruppierung mit zwei Heteroatomen. Wie Horner und Merz⁷³⁾ zeigten, können diese beiden Diensysteme bei Diels-Alder-Reaktionen in Konkurrenz zueinander treten. Ebenso rea-

68) L.Horner und W.Dürkheimer, Chem.Ber. 95, 1219 (1962)

69) J.H.Mason und A.H.Laird, J.Chem.Soc.(London)
1958, 1718

70) L.Horner und K.Sturm, Liebigs Ann.Chem. 597, 1 (1955)

71) J.A.Barltrop und J.A.D.Jeffreys,
J.Chem.Soc.(London) 1954, 154

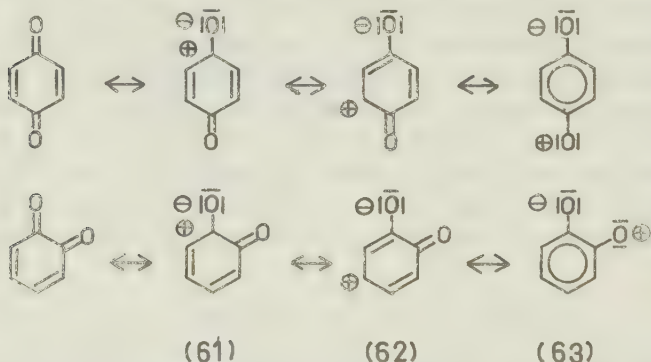
72) L.Horner und W.Spietschka,
Liebigs Ann.Chem. 579, 159 (1953)

73) L.Horner und H.Merz,
Liebigs Ann.Chem. 570, 89 (1950)

gieren o-Chinolacetate ⁷⁴⁾, o-Methylenchinone ⁷⁵⁾ und o-Bismethylenchinone ⁷⁶⁾ als hochwirksame Dienkomponenten.

Die aktivierte CC-Doppelbindung der 3,4-Stellung in Chinonen kann sich ebenfalls nach dem Typ der 1,3-dipolaren Cycloaddition ⁷⁷⁾, der lichtinduzierten 1,2-Cycloaddition ⁵⁷⁾ und der 1,1-Cycloaddition ⁷⁸⁾ umsetzen.

Bedeutend wichtiger als die bisher beschriebenen Reaktionen sind die Umsetzungen von Chinonen mit nucleophilen Reaktionspartnern. Die beiden Carbonylgruppen bedingen eine stark positive Polarisierung der Atome in Position 2,4 und 6, wie die aufgeführten mesomeren Grenzstrukturen (61), (62) und (63) verdeutlichen.



74) W. Metlesics und F. Wessely, *Mh. Chem.* 88, 108 (1957)

75) J. Brougidou und H. Cristol,

C.R. hebdomadaire Seances Acad. Sci. 256, 3149, 3326 (1963)

76) M. P. Cava und A. A. Deana, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 6458 (1959)

K. Alder und M. Fremery, *Tetrahedron* 14, 190 (1961)

77) L. F. Fieser und M. A. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 4080 (1931)

78) L. F. Fieser, und M. Fieser, "Organische Chemie",

Verlag Chemie-GmbH, Weinheim/Bergstr. 1965, 1052.

Demzufolge setzen sich nucleophile Atomgruppierungen enthaltende Substanzen

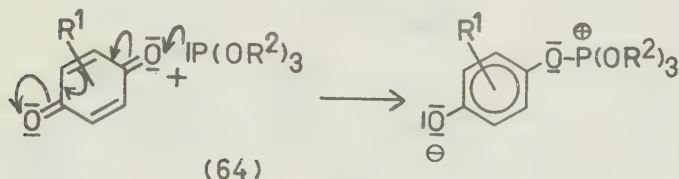
- a) unter 1,2-Addition
- b) unter 1,4-Addition
- und c) unter 1,6-Addition

mit Chinonen um.

2.2. Die 1,6-Addition

Wenngleich die 1,6-Addition durch die Abbildung der Grenzstruktur (63) plausibel erscheint, ist ihr tatsächlicher Mesomerieanteil stark in Zweifel zu ziehen. Die bisher in geringer Anzahl bekannten polar ablaufenden 1,6-Additionen dürften vielmehr durch die synchrone Polarisierung des chinoiden Systems durch das basische Reagens eingeleitet werden.

In jüngster Zeit wurden 1,6-Additionen von Trialkyl- und Triphenylphosphiten (64) ⁷⁹⁾⁸⁰⁾ an Chinonen beschrieben.



In gleicher Weise addiert sich Triphenylphosphin an Chloranil ⁸¹⁾, wie auch analog ablaufende Reaktionen an o-Chinonen bekannt sind ⁸²⁾.

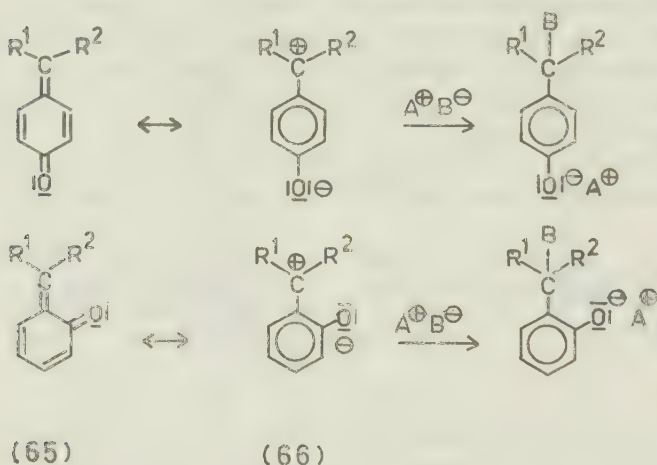
79) L.Horner und K.Klüpfel, Liebigs Ann.Chem. 591, 69 (1955)

80) R.G.Harvey und E.Jensen, Tetrahedron Letters 1963, 1801

81) F.Ramirez und S.Dhersowitz, J.Am.Chem.Soc. 78, 5614 (1956)

82) L.Horner und K.Klüpfel, Liebigs Ann.Chem. 591, 76 (1954)

Während der Reaktionstypus der 1,6-Addition an o- und p-Chinonen verhältnismäßig selten beobachtet wurde, reagieren Bismetylenchinone mit nucleophilen Stoffklassen sehr oft ⁸³⁾ und Methylenchinone nahezu ausschließlich ⁸⁴⁾ unter 1,6-Addition. Diese bei den Methylenchinonen (65) ins Auge fallende Bevorzugung eines Reaktionstypus' resultiert aus dem sehr hohen Mesomerieanteil der Grenzstruktur (66), in der die einfache Polarisierung der Carbonylgruppe unter Aufrichtung der CO-Doppelbindung von einer gleichzeitig durchgreifenden Aromatisierung des chinoiden Kerns unterstützt wird.



83) W.R.Hertler et.al.,

J.Am.Chem.Soc. 84, 3370, 3374, 3387 (1962)

84) L.J.Smith und J.W.Horner, J.Am.Chem.Soc. 60, 676 (1938)

L.Horner und H.Hoffmann, Angew.Chem. 68, 477 (1956)

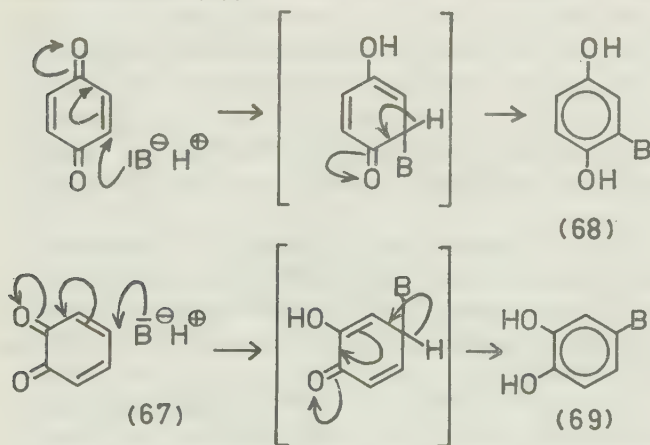
R.Gaertner, Chem.Reviews 45, 493 (1949)

Methylenchinone konnten als Zwischenprodukte biochemischer Reaktionen nachgewiesen und eine große Anzahl resonanzstabilisierter Derivate dieser Substanzklasse aus Organismen isoliert werden ⁸⁵⁾.

2.3. Die 1,4-Addition

Der oben beschriebenen polaren 1,6-Addition kommt nur eine verhältnismäßig geringe Bedeutung zu, da Chinone in den meisten Fällen unter 1,4-Addition mit nucleophilen Reaktionspartnern (67) reagieren.

Es entstehen Derivate des Hydrochinons (68) bzw. des Brenzcatechins (69).



85) K. Freudenberg, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe
20,41 (1962)

Die mesomere Grenzstruktur der Vinylketon-Gruppierung (70)



(70)

und der nach vollzogener Addition stattfindende Übergang in das aromatische System (68) und (69) machen es verständlich, daß sich die Mehrzahl der polaren Umsetzungen von Chinonen mit nucleophilen Substanzklassen nach diesem Schema vollziehen. Als Beispiele dieses Reaktionstypes ist die Addition von Halogenwasserstoffsäuren, Aminen, Mercaptanen, Säureanhydriden, Triphenylphosphin, aromatischer Systeme in Friedel-Crafts-Reaktionen u.a. zu nennen.

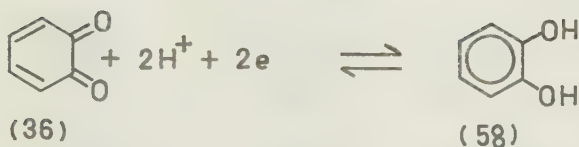
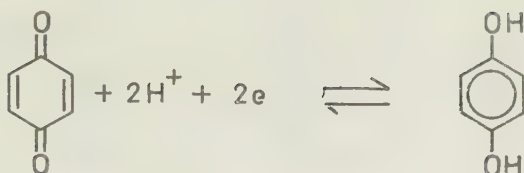
In übersichtlicher Form wurde von H. Wanzlick ⁸⁶⁾ dieser Additionstyp an nascierenden Chinonen zusammenfassend beschrieben.

Besitzt der Substituent B in (68) bzw. (69) eine durch den (-) I-Effekt oder (-)M-Effekt bedingte elektronenziehende Wirkung, so bleibt die Umsetzung auf der Stufe des monosubstituierten Hydrochinons (68) bzw. Brenzcatechins (69) stehen.

Bei induktiv oder mesomer elektronendrückender Wirkung des Substituenten B wird jedoch das zwischen dem Chinon (36) und dem Hydrochinon (58) vorliegende Redox-Gleich-

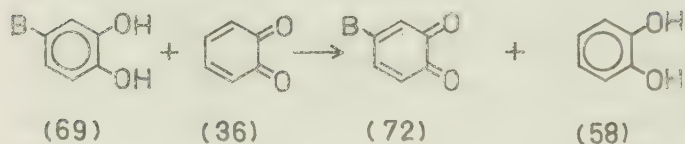
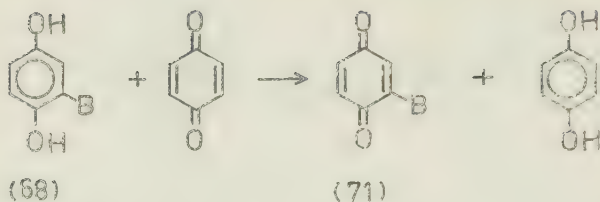
86) H.W.Wanzlick, Angew.Chem. 76,313 (1964)

gewicht ⁸⁷⁾



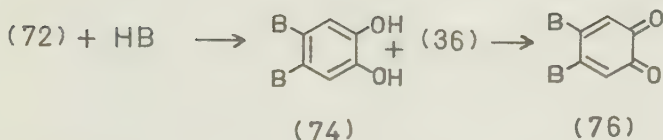
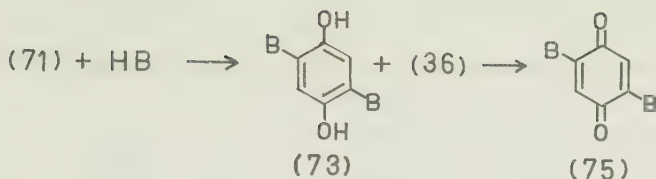
durch Änderung des Redox-Potentials von (68) und (69) im Vergleich zu (58) gestört. Hierbei wird die Elektronendonorwirkung durch den Substituenten B in (68) bzw. (69) gegenüber dem unsubstituierten Hydrochinon bzw. Brenzcatechin (58) erhöht und somit das Normalpotential der zugrunde liegenden Chinone (71) und (72) herabgesetzt ⁸⁷⁾. Dies äußert sich darin, daß das entstandene Polyphenol (68) und (69) einen höheren Elektronendruck auf das noch im Reaktionsgemisch vorhandene Ausgangschinon (36) ausübt. Somit wird (36) bevorzugt zum Hydrochinon (58) reduziert, wobei die substituierten Chinone (71) und (72) gebildet werden.

87) L.F.Fieser und M.Fieser,
J.Am.Chem.Soc. 57, 491 (1935).



Die monosubstituierten Chinone (71) bzw. (72) reagieren im Sinne einer weiteren 1,4-Addition mit einem Molekül des nucleophil wirkenden BH (67), so daß ein disubstituiertes Hydrochinon- (73) resp. Brenzcatechin-Derivat (74) entsteht, welches nochmals zu den Chinonen (75) und (76) aufoxidiert werden kann ⁸⁸⁾.

88) J.H.Wood, C.S.Colburn, L.Cox und H.C.Garland,
J.Am.Chem.Soc. 66, 1540 (1944)



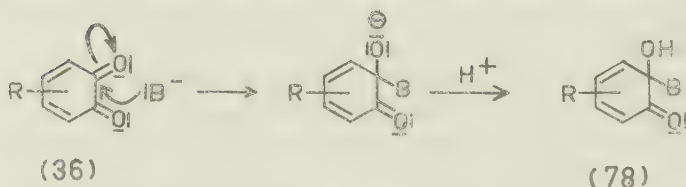
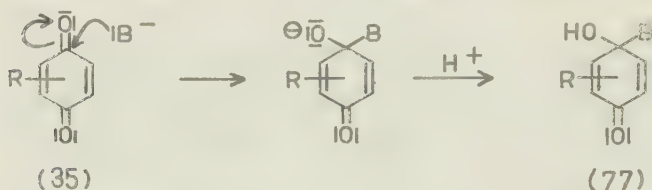
Als Beispiel eines solchen Wechsels von reduktiver Addition und nachfolgender Oxidation sei die Umsetzung von Chinon mit Cyanessigester angeführt ⁸⁸⁾.

Die 1,4-Addition nucleophil wirkender Reaktionspartner an Chinone konnte als dominanter Reaktionstyp in einer großen Anzahl von eingehend untersuchten Biosynthesen bewiesen werden, so beispielsweise bei der Biogenese des Purpurogallins ⁸⁹⁾, des Griseofulvins ⁹⁰⁾, des Brevifolins ⁹¹⁾, des Wedelolactons ⁹²⁾, der Aurone aus Chalkonen ⁹³⁾ und einiger Alkaloide ⁹⁴⁾⁹⁵⁾.

-
- 89) E. Willstätter und H. Heiss,
Liebigs Ann. Chem. 433, 17 (1923)
- 90) J. F. Grove, Quart. Reviews 17, 1 (1963)
- 91) H. W. Wanzlick, Chem. Ber. 92, 3006 (1959)
- 92) H. W. Wanzlick, R. Gritzky und H. Heidepriem,
Chem. Ber. 96, 305 (1963)
- 93) M. Shimokoriyama und T. A. Geissman,
J. org. Chem. 25, 1956 (1960)
- 94) R. Robinson und S. Sugawara,
J. Chem. Soc. (London) 1932, 789
- 95) C. Schöpf und K. Thierfelder,
Liebigs Ann. Chem. 497, 22 (1932)

2.4. Die 1,2-Addition

Die durch einfache Polarisierung der Carbonylgruppe unter Aufrichtung der C=O-Doppelbindung resultierende Grenzstruktur (61) zeigt, daß Chinone (35) und (36) mit nucleophilen Reaktionspartnern B^-H^+ unter 1,2-Addition zu den Chinolen (77) und (78) reagieren können.



Diese Umsetzungen verlaufen entgegen den eingangs erwähnten radikalischen 1,2-Additionen nach einem polaren Mechanismus.

Findet keine Umlagerung der im allgemeinen instabilen Chinole (77) und (78) statt ⁹⁶⁾ und besitzt B^- eine hinreichend große Nucleophilie, um mit der in 5,6-Stellung

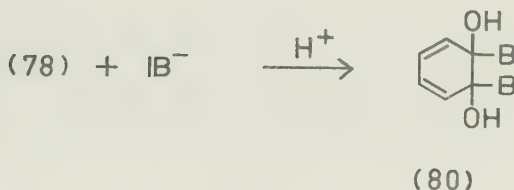
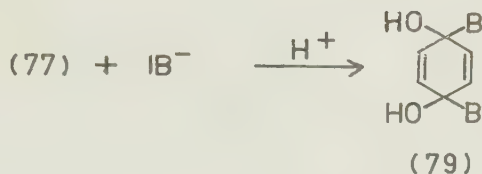
96) H.Plieninger und T.Suehiro, Chem. Ber. 89, 2789 (1956)

H.Plieninger, L.Arnold und W.Hoffmann,

Chem. Ber. 101, 981 (1968)

E.Hecker und E.Meyer, Chem. Ber. 97, 1926, 1940 (1964)

befindlichen und in ihrer Reaktivität eingeschränkten Carbonylgruppe zu reagieren, so erhält man die Dichino-
le (79) bzw. (80).



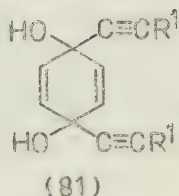
1,2-Additionen wurden beispielsweise bei der Umsetzung von o- und p-Chinonen mit Grignard-Verbindungen und Zinkdialkylen ⁹⁷⁾⁹⁸⁾ festgestellt, wobei sowohl Chinole wie auch Dichinole erhalten wurden.

W.Ried und Mitarbeiter ⁹⁹⁾ fanden in ausgedehnten Untersuchungen, daß unsubstituiertes p-Benzochinon mit Natrium- und Lithiumacetyliden in flüssigem Ammoniak zu Dialkynyl-dichinolen (81) reagiert.

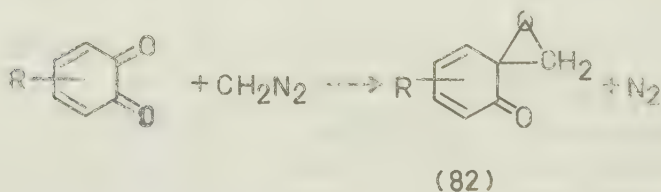
97) P.L.Julian, W.Cole und T.Wood,
J.Am.Chem.Soc. 57, 2508 (1935)

98) B.Eistert und L.Klein, Chem.Ber. 101, 900 (1968)

99) W.Ried, Angew.Chem. 76, 933, 973 (1964)



Bei der Umsetzung von monosubstituierten Chinonen konnte lediglich Alkynyl-chinolbildung festgestellt werden. Die im Arbeitskreis von B.Eistert ⁹⁸⁾¹⁰⁰⁾ ausführlich studierten Reaktionen von o- und p-Chinonen mit Diazoalkanen ergaben, daß unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen spirocyclische Oxirane (cyclische Chinoläther) (82) gebildet werden, z.B.



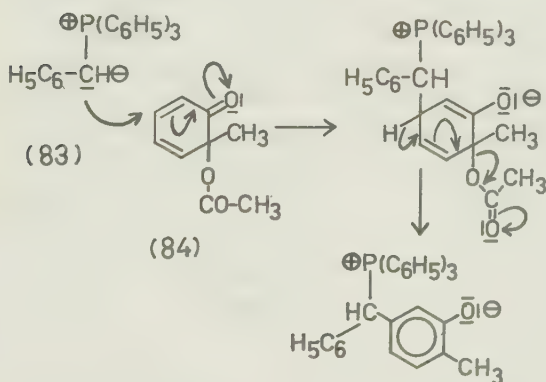
-
- 100) B.Eistert, R.Wollheim, G.Fink, H.Minas und L.Klein
 Chem.Ber. 101,84 (1968)
 B.Eistert und L.Klein, Chem.Ber. 101,391 (1968)

2.5. Bisher beschriebene Reaktionen von Yliden mit chinoiden Verbindungen

Über die Umsetzungen von Chinonen mit Yliden des Stickstoffs und des Phosphors wurde bereits von verschiedenen Autoren berichtet.

So reagieren N-Phenacyl-pyridinium-halogenide und N-Phenacyl-chinolinium-halogenide nach Halogenwasserstoff-Abspaltung durch Basen ¹⁰¹⁾ aus ihrer zugrunde liegenden Ylidform heraus unter 1,4-Addition an o- und p-Chinone. Dabei werden gemäß des Abschnitts 2.3. Derivate des Hydrochinons ¹⁰²⁾ und des Brenzcatechins ¹⁰³⁾ gebildet.

Ebenfalls im Sinne einer Michael-Addition verläuft die Reaktion von Benzyliden-triphenylphosphoran (83) mit 1-Methyl-benzochinol-(1,2)-acetat-(1) (84) ¹⁰⁴⁾.



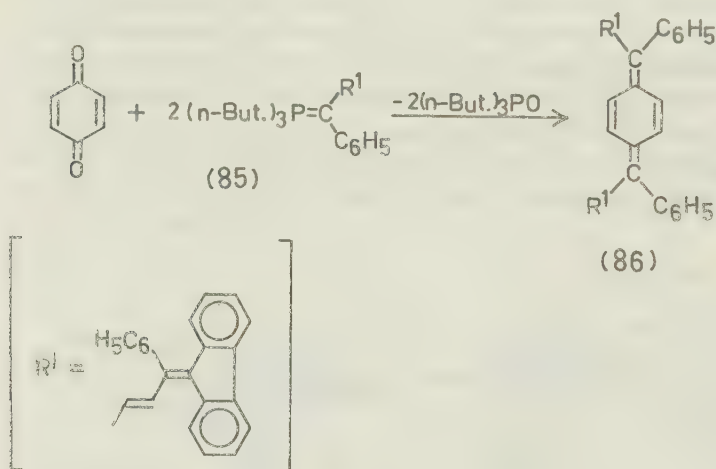
101) F.Kröhnke, Chem.Ber. 68,1177 (1935)

102) F.Kröhnke und W.Zeher, Angew.Chem. 74,811 (1962)

103) H.W.Wanzlick, Angew.Chem. 76,313 (1964)

104) E.Zbiral, Mh.Chem. 91,1144 (1960)

Kürzlich berichteten E.Sprenger und W.Ziegenbein ¹⁰⁵⁾ von der Umsetzung eines substituierten Methylen-tri-n-butyl-phosphorans (85) mit p-Benzochinon (36). Hierbei findet im Gegensatz zu den eben erwähnten Reaktionen keine Michael-Addition (1,4-Addition) statt, sondern beide Carbonylfunktionen des Chinons werden durch je ein Phosphoranmolekül (85) im Sinne einer Wittig-Reaktion angegriffen, wobei ein substituiertes Bismethylenchinon-(1,4) (86) entsteht.



105) E.Sprenger und W.Ziegenbein, Angew.Chem. 77, 1011 (1965)

Eigene Arbeiten

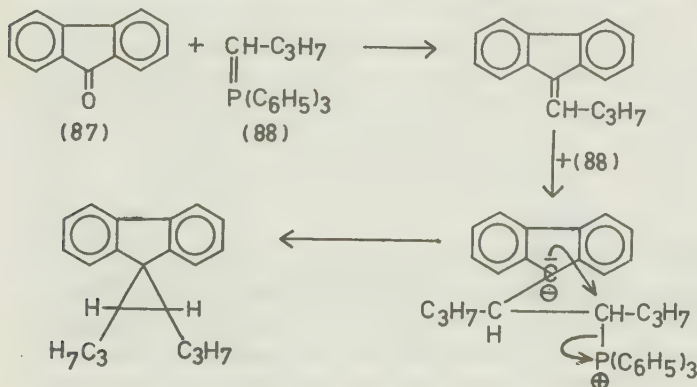
3. Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Chinonen

3.1. Umsetzung von Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran mit p-Chinonen

3.1.1. Die Darstellung der 2-(4-Hydroxyaryl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphorane

Die im Abschnitt 2.1. aufgestellte Hypothese fordert, daß Chinone und Cyclopentadienone als Carbonylhomologe des Cyclobutadiens in ihren chemischen Reaktionen ein hohes Maß an Ähnlichkeit zeigen sollten.

Betrachtet man nun die von R. Mechoulam und F. Sondheimer 39) beschriebene Umsetzung des Fluorenons (87) mit überschüssigem n-Propyl-methylen-triphenylphosphoran (88),



so dürften die Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen und Chinonen mit der eben beschriebenen Umsetzung einen verwandten Ablauf aufweisen. Die Richtigkeit des Analogieschlusses soll folgend einzeln dargelegt werden.

Läßt man Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran (90) mit p-Chinonen (89) im molaren Verhältnis von 2:1 reagieren, so erhält man neben Triphenylphosphinoxid (14) die 2-(4-Hydroxyaryl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphorane (91). Der zugehörige Reaktionsmechanismus wird ausführlich im Abschnitt 3.1.2. behandelt.

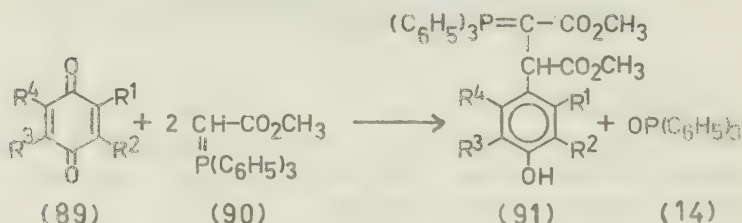


Tabelle 1: Umsetzung von Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran (90) mit p-Chinonen (89)

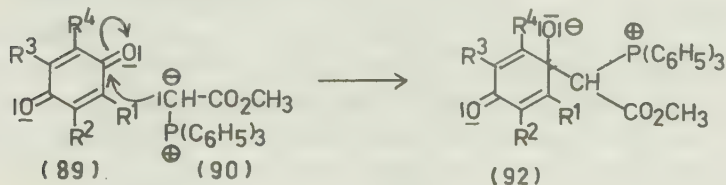
			Ausbeute (91)
1.)	$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$	= H	73 - 78%
2.)	$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$	= Cl	97%
3.)	R^1, R^3	= C_6H_5	68%
	R^2, R^4	= H	

Wegen der ausgeprägten Unlöslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln vereinfacht sich die Isolierung von (91), da das stabile Ylid als Niederschlag ausfällt und nach Beendigung der Reaktion nur noch abgesaugt werden muß. Als Reaktionssolvenzien eigneten sich am besten

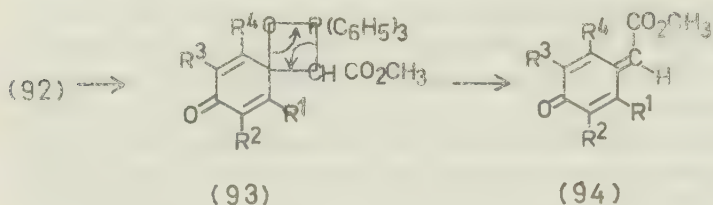
Essigester oder Benzol, weil diese Lösungsmittel eine hohe Löslichkeit der Chinone (89) und des Ylides (90) sowie des entstehenden Triphenylphosphinoxids (14) gewährleisten. Die Bildung von (91) und (14) vollzieht sich zu- meist unter schwach positiver Wärmetönung und ist in all- gemeinen ohne zusätzliche äußere Wärmezufuhr nach zwei bis drei Stunden beendet. Sofort mit Beginn der Zugabe von Chinon zu der die doppelt molare Menge an Ylid ent- haltenden Lösung kommt es zur Bildung tiefgefärbter Zwi- schen- und Nebenprodukte. Diese zersetzen sich beim Ste- hen an der Luft nach wenigen Tagen und auf einer mit Alu- miniumoxid (Aktivitätsstufe 3,neutral) gefüllten Säule bereits nach einigen Minuten. Durch weitere Eluierung der zerstörten Farbstoffe konnte ermittelt werden, daß der Anteil des Nebenproduktes an der Ausbeute maximal 1,5% d.Th. beträgt.

3.1.2. Der Reaktionsmechanismus

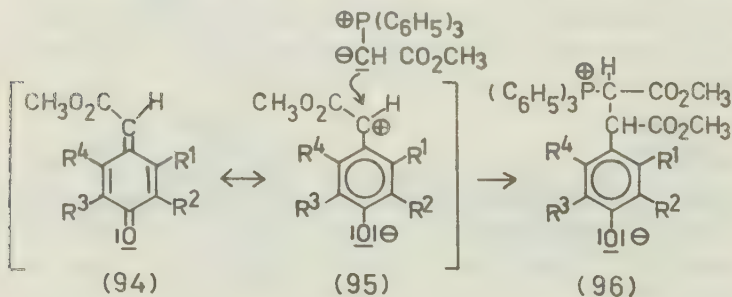
Wie bereits unter 3.1.1. angedeutet, läuft die Umsetzung des Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphorans mit Chinonen analog zur Reaktion von Fluorenon (87) mit n-Propyl-methylen-triphenylphosphoran (88) ab. Zunächst erfolgt im Rahmen einer primär durchgreifenden Wittig-Reaktion ein nucleophiler Angriff des Ylides (90) an die polarisierte Doppelbindung des Chinons (89), wobei unter 1,2-Addition das Betain (92) entsteht.



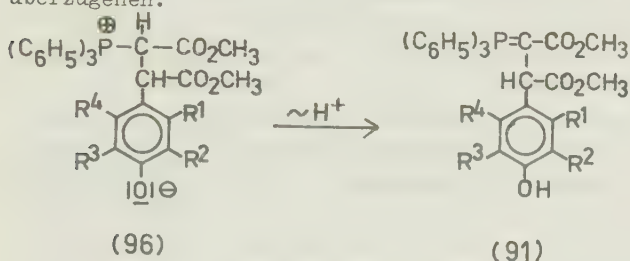
Dieses Primäraddukt eines Triphenylphosphonium-chinolat betains (92) bildet über den pentavalent gebundenen Phosphor in (93) den viergliedrigen Übergangszustand aus, der in Triphenylphosphinoxid (14) und 1-Methoxy-carbonyl-methylenchinon-(1,4) ⁵³⁾ (94) zerfällt.



Wie später im Abschnitt 3.5.2. gezeigt wird, konnte im Fall der Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit 2-Anilino-naphthochinon-(1,4) unter Einhaltung milder Reaktionsbedingungen ein stabiles Methylen-chinon in Substanz isoliert werden. Von diesem Ausnahmefall abgesehen handelt es sich bei den Verbindungen (94) um hochreaktive Zwischenstufen, die augenblicklich ein weiteres Molekül des nucleophil wirkenden Ylides (90) unter 1,6-Addition anlagern, wobei es zur Bildung des Triphenylphosphonium-phenolat-betains (96) kommt.



Das die negative Ladung tragende Sauerstoffatom in (96) stellt eine ausreichend starke Base dar, um über einen vermutlich intermolekular ablaufenden Protonenaustausch das der Triphenylphosphonium-Gruppierung benachbarte und aktivierte Proton zu lösen und in das 2-(4-Hydroxyaryl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran (91) überzugehen.



3.1.3. Die Strukturaufklärung durch spektroskopische Hilfsmittel

Auf kernresonanz-spektroskopische Untersuchungen mußte wegen der bereits oben erwähnten ausgeprägten Schwerlöslichkeit der Phosphorane (91) in organischen Lösungsmitteln verzichtet werden. Auch die Analyse konnte nicht wesentlich zur strukturellen Aufklärung von (91) herangezogen werden, da wenn überhaupt nur eine Kristallisation aus hochsiedenden Lösungsmitteln gelang. Die dabei angewandte Lösungstemperatur und die nach der Kristallisation und Isolierung erforderliche hohe thermische Belastung bei der Trocknung führt bereits zur teilweisen Zersetzung dieser Verbindungen, so daß zumeist mit starken Fehlern behaftete analytische Werte erhalten werden.

Die wichtigsten Strukturhinweise konnten jedoch durch die Auswertung der Infrarot-Spektren von (91,1), (91,2), (91,3) sowie von (143) und des Massenspektrums von (91,1) erhalten werden.

Die Infrarot-Spektren der Phosphorane (91) und (143) zeigen die für die Phosphor-Kohlenstoffbindung charakteristischen Schwingungen bei $\nu=1440\text{ cm}^{-1}$, 1110 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} , während die phenolische OH-Valenzschwingung unterschiedlich stark ausgeprägt zwischen $\nu=3400\text{ cm}^{-1}$ und $\nu=3100\text{ cm}^{-1}$ erscheint.

Die mit der Methylen-Phosphor-Doppelbindung in Konjugation stehende Carbonylfunktion der Estergruppe absorbiert stark nach kleineren Wellenlängen verschoben (106)(107)(108).

(91,1)		$\nu=1600\text{ cm}^{-1}$ und 1585 cm^{-1}
(91,2)		$\nu=1620\text{ cm}^{-1}$
(91,3)		$\nu=1600\text{ cm}^{-1}$
(143)		$\nu=1615\text{ cm}^{-1}$ und 1580 cm^{-1} .

Die im Fall (91,1) sichtbare Aufspaltung der konjugierten Estercarbonylbande, die ebenfalls bei dem aus didaktischen Gründen später behandelten analogen Phosphoran (143) zu beobachten ist, wird vermutlich durch Rotamerenbildung hervorgerufen.

Die isolierte Estercarbonylfunktion zeigt keine entsprechende Verschiebung und absorbiert in einem Wellenzahlbereich um $\nu=1730\text{ cm}^{-1}$.

Durch diese infrarot-spektroskopischen Informationen waren bereits die wichtigsten funktionellen Gruppen der Substanzklasse (91) festgelegt.

Weiterhin kann die ebenfalls mögliche Struktur eines Triphenylphosphonium-phenolat-betains (96) durch das ge-

106) G.Wittig und U.Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954)

107) F.Ramirez und S.Dhersowitz, J.org.Chem. 22, 41 (1957)

108) H.J.Bestmann und H.Schultz, Chem. Ber. 95, 2921 (1962)

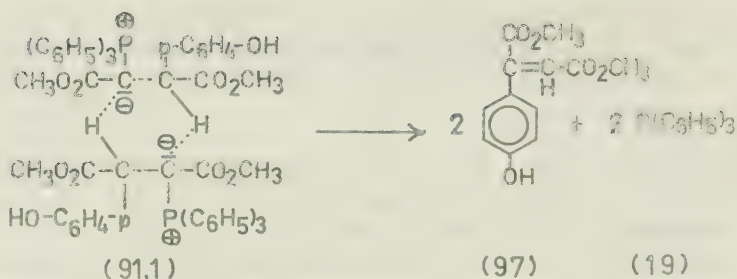
trennte Auftreten einer phosphoran-konjugierten und einer isolierten Estercarbonylfunktion sowie durch das Erscheinen der OH-Valenzschwingung bei $\nu=3400\text{ cm}^{-1}$ ausgeschlossen werden.

Im Massenspektrum des 2-(4-Hydroxyphenyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphorans (91,1) sind die Massenpeaks des Triphenylphosphins (19) und des Triphenylphosphinoxids (14) identifizierbar. Das nur in geringen Mengen erkennbare Triphenylphosphinoxid muß in einer sekundär in der Gasphase stattgefundenen Oxidation entstanden sein. Das starke Erscheinen des Triphenylphosphin-Massenpeaks jedoch läßt die Schlußfolgerung zu, daß in der Heizkammer des Spektrometers eine thermische Eliminierung von (91,1) unter Abspaltung von Triphenylphosphin (19) stattfand. Der Mechanismus solcher thermischer Abbaureaktionen an ähnlichen Alkyliden-triphenylphosphoranen ¹⁰⁹⁾ konnte mittels Deuteriummarkierung und der Kernresonanz-Spektroskopie ¹¹⁰⁾¹¹¹⁾ bewiesen werden. Hiernach reagieren zwei Moleküle des Ylides unter intermolekularen Protonenaustausch von der β -Stellung des einen in die α -Stellung des anderen Moleküls. Die Bindungselektronen der beiden gelösten CH-Bindungen ergeben die π -Elektronen der CC-Doppelbindung zwischen den beiden Methoxycarbonyl-Gruppierungen.

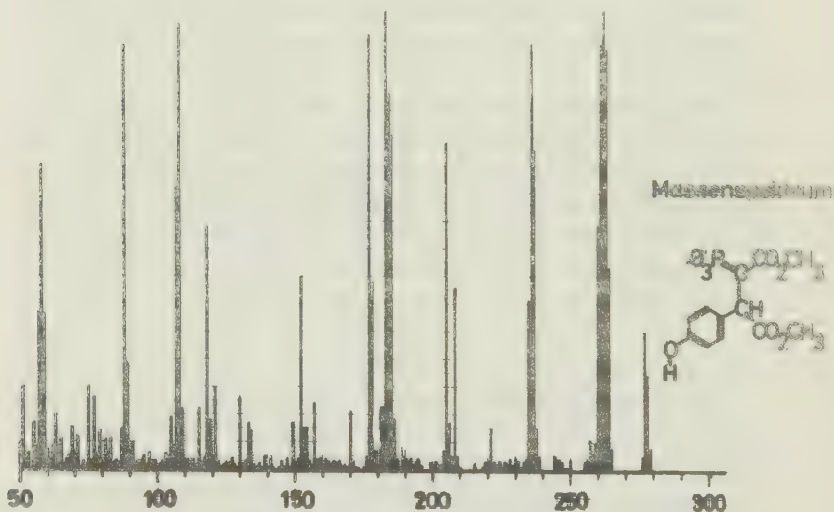
109) H.J.Bestmann, H.Häberlein und F.Seng,
Chem.Ber. 96, 465 (1963)

110) H.J.Bestmann, H.Häberlein und I.Pils,
Tetrahedron 20, 2079 (1964)

111) H.Dornauer, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1968)

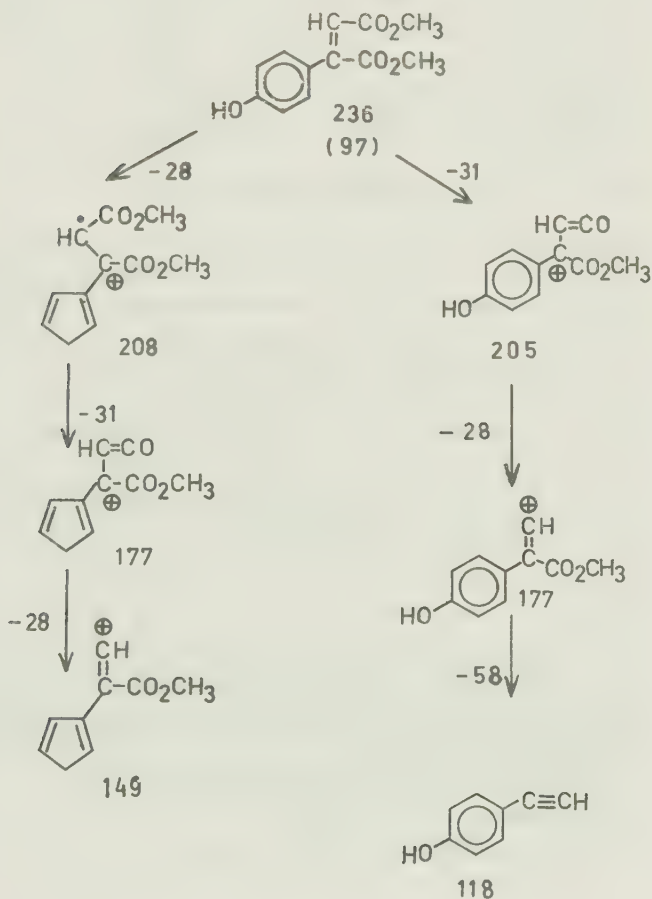


Da das in Dimethylformamid osmometrisch bestimmte Molekulargewicht von (91,1) einen Wert von 502 lieferte, der dem theoretischen Wert von 498 nahe kommt und der an dieser Stelle erwartete Molekularpeak fehlte, konnte das vorliegende Massenspektrum nur von den thermischen Spaltprodukten (97) und (19) stammen.



Massenspektrum von 2-(4-Hydroxyphenyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran (91,1)

Nach Ausklammerung der Triphenylphosphin-Massenpeaks durch ein Vergleichsspektrum und des Dioxan-Lösungsmittelpeaks, der bei 88 ME liegend vom Umkristallisieren der Verbindung aus Dioxan herrührt, ergab sich für das Ylid (97,1) die folgende Zerfallsreihe.



Sowohl die Infrarot-Spektren von (91,1), (91,2), (91,3) und von (143) als auch das Massenspektrum von (91,1) sprechen für die Richtigkeit der Strukturannahme der 2-(4-Hydroxyaryl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphorane.

Um die Struktur jedoch endgültig sicherzustellen und gleichzeitig die präparativen Möglichkeiten der Verbindungsklasse auszuschöpfen, war es notwendig, chemische Folgereaktionen durchzuführen, wie dies am Beispiel der alkalischen Hydrolyse und dem säurekatalysierten Hofmann-Abbau von (91) demonstriert werden soll.

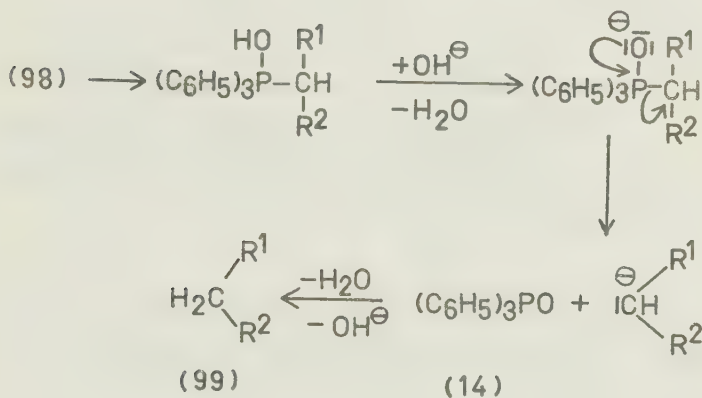
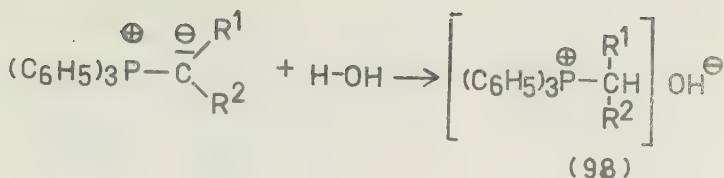
3.1.4. Der alkalisch-hydrolytische Abbau

Während die instabilen Ylide mit geringsten Spuren an Feuchtigkeit bereits unter Hydrolyse zerfallen, muß man bei resonanzstabilisierten Alkyliden-triphenylphosphoranen mitunter drastische Bedingungen wählen, um eine Reaktion mit Wasser zu erzwingen. Der Primärschritt der Hydrolyse besteht in der Anlagerung eines Moleküls Wasser zum entsprechenden Triphenylphosphonium-hydroxid ¹¹²⁾(98). Dieses zerfällt rasch in den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff (99) und Triphenylphosphinoxid (14) nach dem im folgenden aufgezeigten Mechanismus ¹¹³⁾114).

112) U.Schöllkopf, Angew.Chem. 71, 260 (1959)

113) J.Meisenheimer, J.Carper, M.Höring, W.Lauter, L.Lichtenstadt und W.Samuel, Liebigs Ann.Chem. 449, 213 (1926)

114) G.W.Fenton und C.K.Ingold, J.Chem.Soc.(London) 1929, 2342



Beim Behandeln der Alkyliden-triphenylphosphorane (91) mit Natronlauge wird diesem Mechanismus völlig entsprechend die Triphenylphosphin-Gruppierung durch zwei Wasserstoffatome ersetzt, gleichzeitig aber auch das Phenol ins entsprechende Natriumphenolat und die beiden Estergruppierungen unter Verseifung in das Dicarboxylat-Dianion übergeführt, so daß primär das Salz (100) in wäßriger Lösung vorliegt. Durch Ansäuern mit Schwefelsäure erhält man die erwarteten 4-Hydroxyaryl-bernsteinsäuren (101).

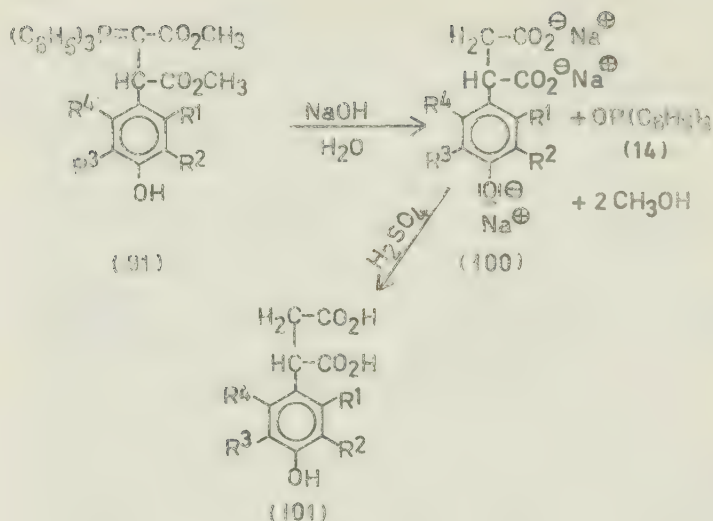


Tabelle 2: Alkalische Hydrolyse der 2-(4-Hydroxyaryl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenyl-phosphorane (91)

		ausbeute (101)
1.)	R ¹ , R ² , R ³ , R ⁴ = H	90%
2.)	R ¹ , R ² , R ³ , R ⁴ = Cl	68%
3.)	R ¹ , R ³ = C ₆ H ₅	
	R ² , R ⁴ = H	94%

Die gute Löslichkeit der Trinatriumsalze (100) in Wasser ermöglicht eine saubere Aufarbeitung, da man das als Begleitsubstanz entstehende Triphenylphosphinoxid (14) durch Filtration oder Extraktion mit Benzol entfernen kann.

Die Phenoldicarbonsäuren (101) werden nach dem Ansäuern der alkalisch wäßrigen Lösung durch Ausschütteln mit Äther isoliert.

Da sich die 4-Hydroxyaryl-bernsteinsäuren (101) durch eine geringe Kristallisationsneigung auszeichnen, führt man sie am günstigsten durch Behandeln mit Acetanhydrid in die leicht zu reinigenden 4-Acetoxyaryl-bernsteinsäureanhydride (102) über.

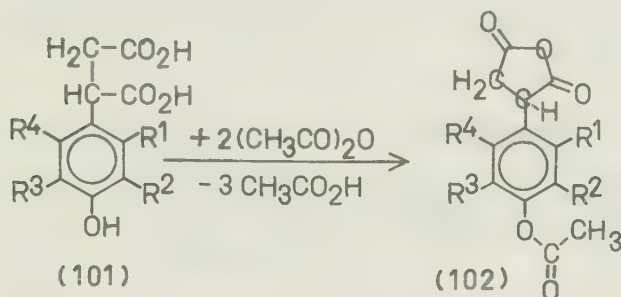


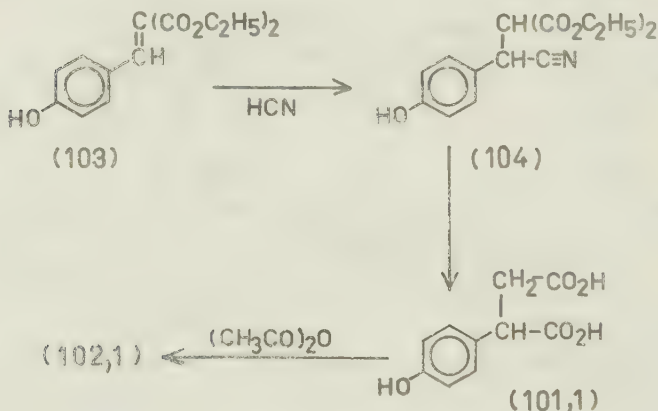
Tabelle 3: Umsetzungen der 4-Hydroxyaryl-bernsteinsäuren (101) mit Acetanhydrid

		Ausbeute (102)
1.)	$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}$	94%
2.)	$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{Cl}$	82%
3.)	$\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$	76%
	$\text{R}^2, \text{R}^4 = \text{H}$	

Zur absoluten Sicherung der Struktur der 4-Hydroxyphenyl-bernsteinsäure (101,1) und des 4-Acetoxyphenyl-bernsteinsäureanhydrides (102,1) wurde eine von A. Chrzaszczewska¹¹⁵⁾ beschriebene Parallelsynthese der Dicarbonsäure (101,1) durchgeführt. Hierbei wird durch eine Knoe-

115) A. Chrzaszczewska, Chem. Zentralblatt 38/I, 2905 (1928)

venagel-Kondensation aus 4-Hydroxyphenyl-benzaldehyd und Malonester in Gegenwart katalytischer Mengen Piperidin der 4-Hydroxybenzyliden-malonester (103) dargestellt. Durch Addition von Blausäure an die aktivierte olefinische Doppelbindung in (103) im alkoholisch wäßrigen Medium, sowie durch Verseifung des entstandenen Nitrils (104) mit Natronlauge unter gleichzeitig stattfindender Decarboxylierung erhält man die 4-Hydroxyphenyl-bernsteinsäure (101,1), die ebenfalls mit Acetanhydrid in das 4-Acetoxyphenyl-bernsteinsäure-anhydrid (102,1) übergeführt wurde.



Die durch Parallelsynthese gewonnenen Verbindungen zeigten mit den auf dem Phosphinalkylen-Weg dargestellten Substanzen völlige IR-spektroskopische Identität. Die Schmelzpunkte der Verbindungen stimmten überein und die Misch-Schmelzpunkte blieben ohne Depression.

Wie L.E.Erickson ¹¹⁶⁾ feststellte, liefern monosubstitu-

116) L.E.Erickson, J. Am. Chem. Soc. 87, 1867 (1965)

ierte Bernsteinsäuren, deren Salze, Ester und Anhydride Protonenresonanzspektren vom ABX-Typ. Dieser Befund konnte an den NMR-Spektren der Verbindungen (101) und (102) bestätigt werden (vgl. Abschnitt 6.1.). Die behinderte freie Drehbarkeit der offenkettigen monosubstituierten Bernsteinsäurederivate, die zur Bildung der ABX-Spektren führt, resultiert aus der gegenseitigen Abstoßung der beiden Carboxylgruppen, welche - wie der Autor nachweisen konnte - sich bevorzugt trans-antiparallel zueinander einstellen.

3.1.5. Der säurekatalysierte Hofmann-Abbau ¹¹⁷⁾¹¹⁸⁾

- a) Die Bildung der 4-Hydroxyaryl-fumarsäuredimethylester und der 4-Hydroxyaryl-maleinsäure-dimethylester

Bei der Einwirkung einer schwachen organischen Säure (105) (Ameisensäure, Benzoesäure u.dgl.) auf das als schwache Base wirkende Ylid (91) kommt es nach Broensted zur Ausbildung eines Säure-Basen-Gleichgewichtes zwischen den korrespondierenden Säure-Base-Paaren (91) und (106) sowie (105) und (107). Besitzt das Carboxylat-anion (107) eine genügend hohe Basizität, um das im Triphenylphosphonium-carboxylat [(106)+(107)] zur Triphenylphosphonium-Gruppierung β -ständige aktivierte Proton zu lösen, so erhält man durch β -Eliminierung den entspre-

-
- 117) H.J.Bestmann, G.Graf und H.Hartung,
Liebigs Ann.Chem. 708, 68 (1967)
118) E.Zbiral, Mh.Chem. 97, 180 (1966)

chenden ungesättigten Dicarbonsäure-dimethylester (108), die zurückgebildete Carbonsäure (105) und Triphenylphosphin (19).

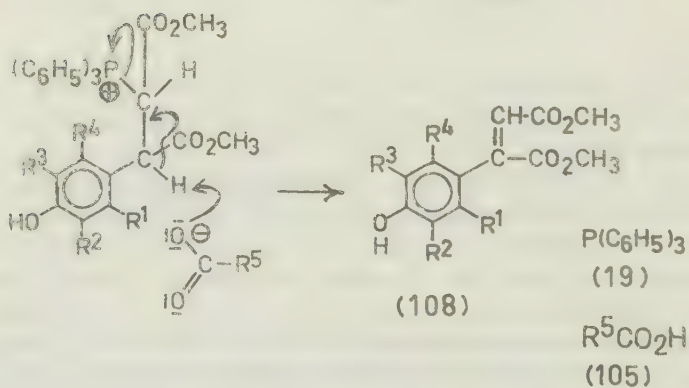
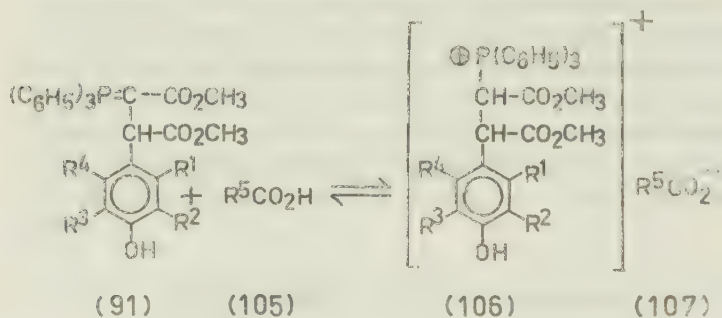


Tabelle 4: Säurekatalysierter Hofmann-Abbau der 2-(4-Hydroxyphenyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphorane (91,1) und (91,2)

		Ausbeute (108)
1.)	$R^1, R^2, R^3, R^4 = H$	
a)	Fumarsäure-diester	39,5%
b)	Maleinsäure-diester	49 %
		88,5%
2.)	$R^1, R^2, R^3, R^4 = Cl$	
a)	Fumarsäure-diester	82 %
b)	Der entsprechende Maleinsäure-diester konnte nicht gefunden werden.	

Während das Phosphoran (91,1) sowohl bei Anwendung von Benzoesäure als auch mit Ameisensäure in die α, β -ungesättigten Dicarbonsäure-dimethylester (108,1a) und (108,1b) übergeführt werden konnte, erhält man trotz hoher Rückflußdauer von (91,2) in Ameisensäure nur das entsprechende Triphenyl-alkyl-phosphonium-formiat [(106)+(107)]. Dieses Salz läßt sich aus Benzol isolieren und ist gegen starke thermische Einflüsse, z.B. 60 stündigem Erhitzen in siedendem Xylol, resistent.

Der Abbau des Phosphorans (91,2) in Benzol mit katalytischen Mengen Benzoesäure führte dagegen in glatter Reaktion unter Eliminierung von Triphenylphosphin (19) zum 2,3,5,6-Tetrachlor-4-hydroxyphenyl-fumarsäuredimethylester (108,2a). Offenbar verfügt das Formiat-Anion (107, $R^5=H$) im Gegensatz zum Benzoat-Anion (107, $R^5=C_6H_5$) nicht über eine für die Eliminierung von (91,2) erforderliche Basizität.

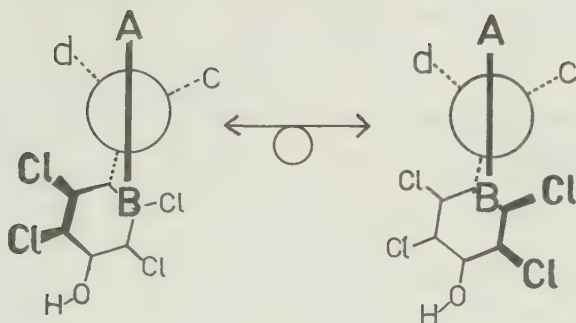
Der säurekatalysierte Hofmann-Abbau des 2-(4-Hydroxyphenyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphorans (91,1) führt in den oben angegebenen Ausbeuten zum 4-Hydroxyphenyl-fumarsäure-dimethylester (108,1a) und zum

4-Hydroxyphenyl-maleinsäuredimethylester (108,1b). Wegen der schlechteren Löslichkeit des Maleinsäure-Derivates wird bei der Aufarbeitung eine vollständige Abtrennung von (108,1b) erzielt. Somit erscheint die Annahme als gerechtfertigt, daß der Fumarsäurediester (108,1a), der am Ende der fraktionierten Kristallisation bereits stark mit Triphenylphosphin verunreinigt anfällt, die auf 100% d.Th. fehlenden 11,5% der Ausbeute stellt. Demzufolge wurden also (108,1a) und (108,1b) etwa zu gleichen Mengen gebildet.

Anders liegen jedoch die Verhältnisse beim säurekatalysierten Hofmann-Abbau des Ylides (91,2), wo die isolierten 82% d.Th. an Ausbeute ausschließlich trans-Produkt, also 2,3,5,6-Tetrachlor-4-hydroxyphenyl-fumarsäuredimethylester (108,2a), darstellen.

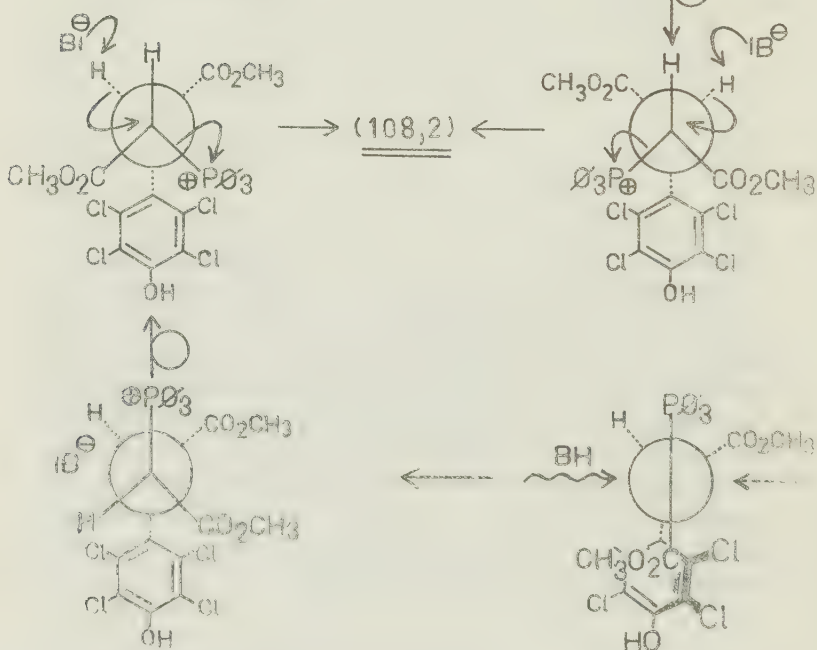
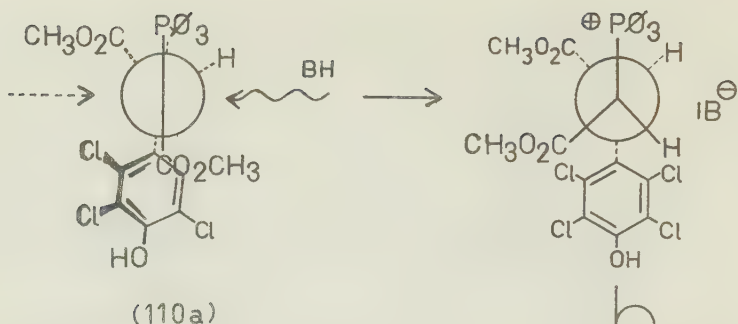
Eine Erklärung dieses Phänomens kann unter der berechtigten Annahme dreier Faktoren gegeben werden:

- a) daß das am Phosphor gebundene α -Kohlenstoffatom sp^2 -Konfiguration besitzt ^{11a)},
- b) daß die Benzoesäure in dem als Solvens angewandten Benzol wegen der geringen Solvationskraft und in Ermangelung der Potenz des Lösungsmittels, Wasserstoffbrücken auszubilden, undissoziiert vorliegt und somit erst am Molekül (91) selbst als Protonendonator zur Wirkung kommt. Somit ist als protonisierendes Agens an dem Ylid (91) nicht freies H^+ , sondern das gesamte sperrige Benzoesäure-Molekül wirksam,
und
- c) daß im abstrahiert dargestellten Molekül (109) Kipp-schwingungen des 2,3,5,6-Tetrachlor-4-hydroxyphenyl-Substituenten stattfinden, die durch die folgende Abbildung verdeutlicht werden sollen.



(109)

Während im Phosphoran-Molekül (91,1) die Protonisierung von beiden Seiten statistisch etwa mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgen kann, ist die Möglichkeit für die Annäherung der Benzoesäure BH an (110,a) und (110,b) durch die vier Chloratome am Phenylrest nur noch weitgehend selektiv in Richtung der ausgezogenen Linie möglich. Die Annäherung der Benzoesäure BH in der unterbrochen gezeichneten Linie ist jedoch mit zu starken sterischen Wechselwirkungen belastet. Beide mögliche Formen des Moleküls (92,2), nämlich (110,a) und (110,b), können nach dem angegebenen Protonisierungsverlauf nur noch zum Fumarsäure-Derivat (108,2a) eliminieren.



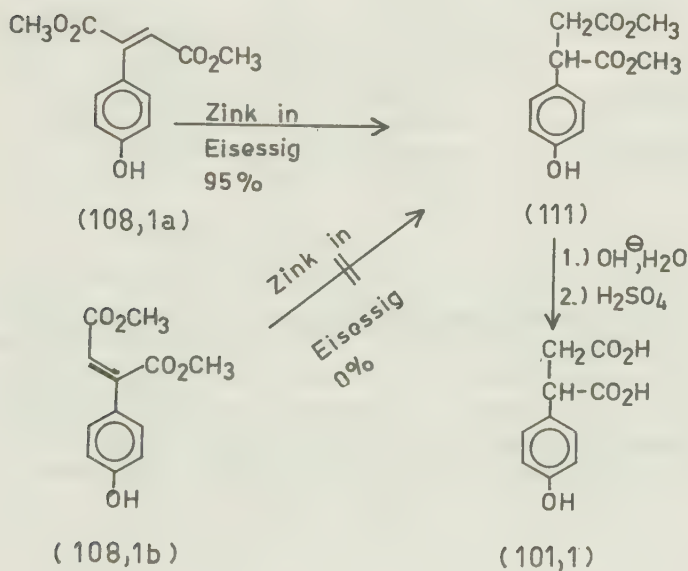
(BH = Benzoesäure; Φ = C_6H_5)

~~~~~ = nicht bevorzugte Angriffsrichtung von BH

----> = bevorzugte Angriffsrichtung von BH

3.1.5. b) Die Strukturzuordnung der cis-trans-isomeren Dicarbonsäure-Derivate

In Übereinstimmung mit anderen Derivaten der Hydroxyphenylfumarsäure, den später zu besprechenden Benzocumarin-carbonsäure-estern (119), läßt sich der 4-Hydroxyphenyl-fumarsäuredimethylester (108,1a) mit Zinkstaub in Eisessig in hoher Ausbeute in den 4-Hydroxyphenyl-bernsteinsäuredimethylester (111) überführen. Im Gegensatz hierzu wurde der isomere Maleinsäuredimethylester (108,1b) bei der gleichen Reduktion unumgesetzt zurückerhalten. Die hydrierte Verbindung (111) konnte durch alkalische Hydrolyse in die oben beschriebene 4-Hydroxyphenyl-bernsteinsäure (101,1) umgewandelt werden, so daß die Struktur von (108,1) hinreichend bewiesen ist.



Ob allgemein die Zink-Eisessig-Reduktion auf Grund dieses Befundes zur Unterscheidung monosubstituierter isomerer Maleinsäure- und Fumarsäure-Derivate herangezogen werden kann, wurde vorerst nicht näher untersucht. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß hiermit eine bequeme Möglichkeit zur Strukturzuordnung solcher Systeme gegeben sein könnte. Die mehrfach in den folgenden Ausführungen beschriebenen Zink-Eisessig-Reduktionen an monosubstituierten Fumarsäure-Derivaten führen jedoch immer und in nahezu quantitativen Ausbeuten zu den entsprechenden Carbonsäure-Abkömmlingen.

Die eindeutige Zuordnung der cis-trans-isomeren Verbindungen konnte durchgeführt werden, indem die Dicarbonsäureester (108,1a), (108,1b) und (108,2) durch alkalische Hydrolyse in die zugrunde liegenden Dicarbonsäuren (112) und (113) umgewandelt wurden.

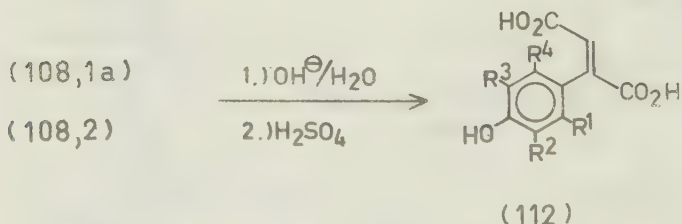
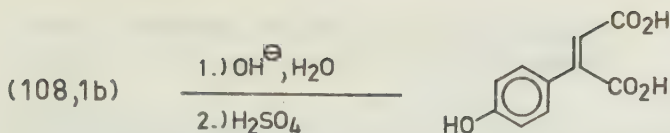


Tabelle 5: Darstellung der 4-Hydroxyphenyl-fumarsäuren (112)

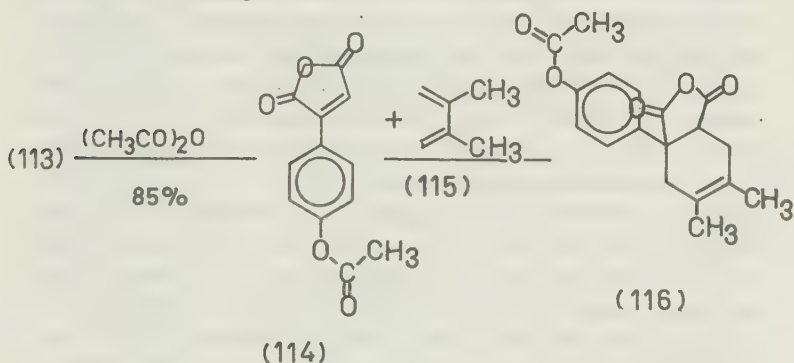
Ausbeute (112)

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 1.) $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$ .....  | 76% |
| 2.) $R^1, R^2, R^3, R^4 = Cl$ ..... | 78% |



(113)

Erhitzt man die 4-Hydroxyphenyl-maleinsäure (113) in Acetanhydrid, so erhält man das 4-Acetoxyphenyl-maleinsäureanhydrid (114), das durch eine Diels-Alder-Reaktion mit 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) (115) in das 1-(4-Acetoxyphenyl)-4,5-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure-(1,2)-anhydrid (116) übergeführt werden konnte.



Im Gegensatz hierzu liefern die 4-Hydroxyphenyl-fumarsäuren (112,1) und (112,2) erwartungsgemäß beim Behandeln mit Acetanhydrid hochviskose, tief violett gefärbte Polykondensationsprodukte, womit die trans-Konfiguration der Verbindungen eindeutig bewiesen war. Andererseits konnte das cyclische Anhydrid (114) nur aus einer Carbonsäure mit cis-Konfiguration gebildet werden.

3.2. Umsetzungen von Alkoxy-carbonyl-methylen-triphenylphosphoranen mit o-Chinonen

3.2.1. Die Darstellung von Cumarincarbonsäure-(4)-alkylestern

o-Chinone (117) reagieren ebenfalls wie p-Chinone (89) mit zwei Molekülen des Alkoxy-carbonyl-methylen-triphenylphosphorans (118,a) und (118,b), wobei primär eine Wittig-Reaktion stattfindet und anschließend ein weiteres Molekül Ylid (118) unter Michael-Addition angelagert wird. Eine Ausfällung der den Verbindungen (91) strukturierten 2-(2-Hydroxyaryl)-1,2-dialkoxy-carbonyl-äthyliden-triphenylphosphorane wurde nicht beobachtet und der mit p-Nitrobenzylchlorid geführte Tüpfelnachweis<sup>119)</sup> zeigte das Vorliegen von Triphenylphosphin im Reaktionsgemisch an. Somit lag die Schlußfolgerung nahe, daß der Hofmann-Abbau, der bei den Phosphoranen (91) durch Säurekatalyse erzwungen werden mußte, hier bereits unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sich freiwillig vollzogen hatte. Die eingehend an den isolierten Verbindungen vorgenommene Strukturaufklärung ergab, daß als Endprodukte der Umsetzungen Cumarincarbonsäure-(4)-alkylester (119), Triphenylphosphinoxid (14), Triphenylphosphin (19) und der Alkohol  $R^5-OH$  (120) gebildet wurden. Der Reaktionsmechanismus dieser Umsetzungen wird ausführlich in Abschnitt 3.2.5. behandelt.

---

119) H.J.Bestmann und H.Schulz,  
Liebigs Ann.Chem. 674, 15 (1964)

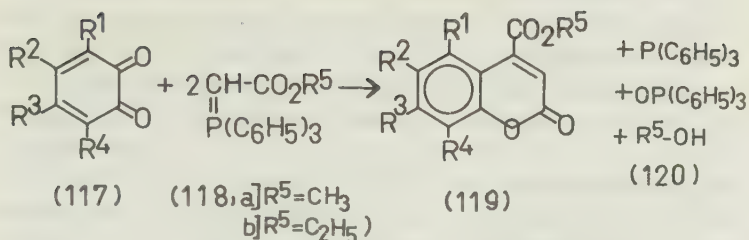


Tabelle 6: Reaktionen von o-Chinonen (117) mit Alkoxy-carbonyl-methylen-triphenylphosphoranen (118,a,b)

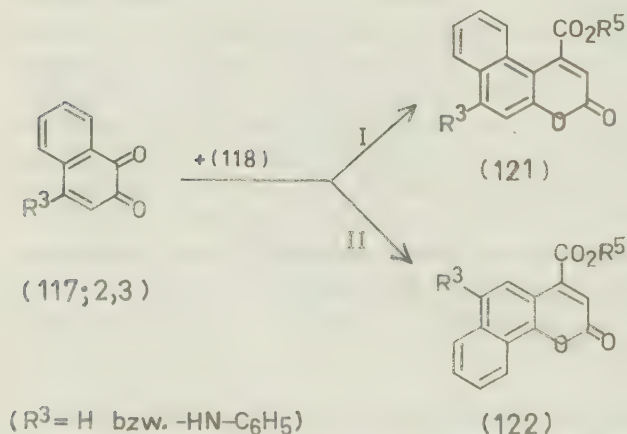
| Eingesetztes<br>o-Chinon (117)              | Substituenten R                                                                                                                                                               | Ausbeute<br>(119)  |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 1.) Tetrachlor-<br>o-benzochi-<br>non       | $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{Cl}$ .....<br>$\text{R}^5 = \text{CH}_3$                                                                              | 60% <sup>(a)</sup> |
| 2.) Naphthochi-<br>non-(1,2)                | $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$<br>$\text{R}^3, \text{R}^4 = -(\text{CH})_4^{120}$<br>a) $\text{R}^5 = \text{CH}_3$ .....<br>b) $\text{R}^5 = \text{C}_2\text{H}_5$ ..... | 80-90 %<br>73 %    |
| 3.) 4-Anilino -<br>naphthochi-<br>non-(1,2) | $\text{R}^1, \text{R}^2 = -(\text{CH})_4^{120}$<br>$\text{R}^3 = \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$<br>$\text{R}^4 = \text{H}; \text{R}^5 = \text{CH}_3$ .....                   | 46 %               |
| 4.) 9,10-Phen -<br>anthrenchi-<br>non       | $\text{R}^1, \text{R}^2 = -(\text{CH})_4^{120}$<br>$\text{R}^3, \text{R}^4 = -(\text{CH})_4^-$<br>$\text{R}^5 = \text{CH}_3$ .....                                            | 74-78 %            |

(a) die Ausbeute konnte erst in Form eines Folgeproduktes ermittelt werden.

120)  $\text{R}^x, \text{R}^y = -(\text{CH})_4^-$  entspricht einem ankondensierten Benzolkern, also 

Im Tetrachlor-o-benzochinon (117,1) und im 9,10-Phenanthrenchinon (117,4) sind beide Carbonylfunktionen infolge der symmetrischen Substitution identisch. Somit entsteht, gleichgültig welche Carbonylfunktion des jeweiligen Chinons primär von dem Phosphoran (118) angegriffen wird, das gleiche Endprodukt (119,1) bzw. (119,4). Bei den Umsetzungen der o-Naphthochinone (117,2) und (117,3) mit dem Alkoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran (118) ergeben sich jedoch zwei unterschiedliche Reaktionsmöglichkeiten:

- 1.) Ein Primärangriff des Ylides (118) mit dem Kohlenstoffatom der Stellung 1 des Chinons (117;2,3) führt zu einem Cumarincarbonsäureester (121), während
- 2.) sich beim entsprechenden Angriff auf das Carbonylkohlenstoffatom des Chinons in Stellung 2 das strukturisiomere Cumarinderivat (122) bildet.



Wie in den Abschnitten 3.2.2. und 3.2.4. dargelegt wird, reagiert 4-Anilino-naphthochinon-(1,2) (117,3) auf dem Weg I zu einem Cumarin-Derivat (121) ( $R^3 = -NH-C_6H_5$ ), während Naphthochinon-(1,2) (117,2) dem Weg II folgend zu einem Cumarincarbonsäureester der Konstitution (122) ( $R^3 = H$ ) führt.

Die Reaktionen von o-Chinonen mit Alkoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoranen werden am günstigsten in der Wärme in einem Temperaturbereich zwischen  $80^\circ$  und  $110^\circ$  durchgeführt. Bereits nach zwei- bis dreistündiger Reaktionsdauer kann die Umsetzung als beendet angesehen werden. Je nach den Eigenschaften des 4-Alkoxycarbonyl-cumarins (119) gestaltet sich die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches unterschiedlich. Es kann jedoch verallgemeinernd gesagt werden, daß die Verbindungsklasse (119) in der Kälte keine gute Löslichkeit in Methanol und Äthanol zeigt.

### 3.2.2. Die Strukturaufklärung durch spektroskopische Hilfsmittel

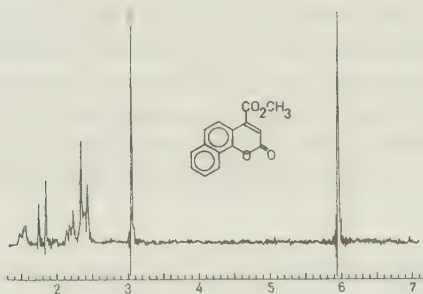
Die infrarot-spektroskopischen Daten lieferten hinsichtlich der strukturellen Beschaffenheit der Verbindungsklasse (119) wenig an charakteristischen Hinweisen, da die Ester-carbonylbanden von  $\beta$ -Lactonen im gleichen Frequenzbereich wie offenkettige Ester erscheinen<sup>121)</sup>. Dies ist dem Fehlen von Spannungen in Ringen dieser Größe zuzuschreiben und bedingt, daß die Alkoxy-Carbonylfunktion außerhalb des Ringsystems und die Carbonylfunktion der im Ringsystem befindlichen Lacton-Carbonylgruppierung in einer gemeinsamen und starken Absorption bei  $\nu = 1720 \text{ cm}^{-1}$

---

121) L.J.Belamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Dr. Dietrich Stenck Verlag, 2. Auflage, 147 (1966).

zusammenfallen. Die Deckungsgleichheit beider Carbonylbanden wird außerdem durch ihre Konjugation über die endocyclische CC-Doppelbindung hervorgerufen.

Wesentlich zur Strukturaufklärung trugen die Protonenresonanzspektren bei, die aus Löslichkeitsgründen nur vom 7,8-Benzo-cumarincarbonsäure-(4)-methylester (119,2a) in  $\text{CDCl}_3$  und vom 5,6-Benzo-7-anilino-cumarincarbonsäure-(4)-methylester (119,3) in Hexadeutero-dimethylsulfoxid mit TMS als inneren Standart aufgenommen wurden.

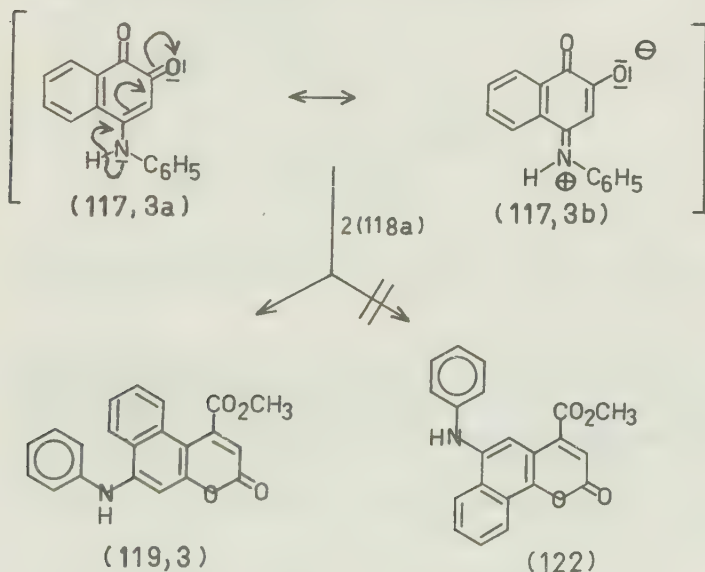


NMR-Spektrum des 7,8-Benzo-cumarincarbonsäure-(4)-methylesters (119,2a)

Das NMR-Spektrum der Verbindung (119,2a) zeigt ein um  $1,9\tau$  zentriertes Dublett, das dem aromatischen Proton in Position 5 zuzuordnen ist, welches vom benachbarten Proton erwartungsgemäß aufgespalten wird. Das Proton in Stellung 6 erscheint von dem eben erwähnten in 5 Stellung befindlichen Wasserstoffatom und über die Vinylkopplung der Protonen des ankondensierten Benzolkerns zum Multiplett aufgespalten um  $1,6\tau$  zentriert. Dem olefinischen Proton des Lactonringsystems ist das Singulett bei  $3,06\tau$  zuzuordnen, während die drei Protonen der Ester-Methoxygruppe

ein Singulett bei 5,96  $\tau$  bilden.

Die Umsetzung des Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphorans (118,a) mit 4-Anilino-naphthochinon-(1,2) (117,3) kann zu den beiden strukturisomeren Cumarincarbonsäureestern (119,3) und (122) führen, je nachdem, ob der Primärangriff des Ylides an der Carbonylgruppe der Position 1 oder 2 des eingesetzten Chinons erfolgt. Die Bildung der Verbindung (119,3) erscheint bei der Betrachtung der mesomeren Grenzstrukturen des Chinons (117,3a) und (117,3b) sehr wahrscheinlich, da infolge der Konjugation des freien Elektronenpaares mit der Carbonylgruppe in Stellung 2 das System eines vinylogenen reaktionsträgen Säureanilids vorliegt. Somit kommt nur noch die in ihrer Reaktivität kaum beeinträchtigte Carbonylfunktion in Position 1 für den Primärangriff des nucleophil wirkenden Ylides (118) infrage (vgl. Abschnitt 3.5.2.).



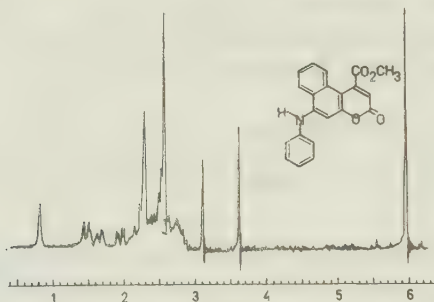
Die beiden strukturisomeren Lactone (119,3) und (122) haben die gemeinsame Summenformel  $C_{21}H_{15}NO_4$ , deren Vorliegen durch die Verbrennungsanalyse bewiesen wird.

Analyse von (119,3) bzw. (122):  $C_{21}H_{15}NO_4$  (345,36)

ber: C 73,02% ; H 4,39%

gef: C 73,27% ; H 4,42%

Allein die Auswertung des Kernresonanzspektrums erlaubt mit einem hohen Grad an Wahrscheinlichkeit die Zuordnung zur Strukturmöglichkeit (119,3), die bereits durch die theoretischen Betrachtungen an der Grenzstruktur (117,3b) als zwingend erscheint.



NMR-Spektrum des 5,6-Benzo-7-anilino-cumarincarbonsäure-(4)-methylesters (119,3),

Das Singulett der drei Protonen der Methoxycarbonylgruppe bei 5,96 $\tau$ , das Singulett des am Stickstoffatom der Anilinogruppe gebundenen Protons bei 0,84 $\tau$  und die im breiten Bereich von 2,9 $\tau$  bis 1,45 $\tau$  absorbierenden neun aromatischen Protonen stimmen mit beiden Strukturbildern (119,3) und (122) überein.

Entscheidend zur Aufklärung tragen jedoch die beiden Singulettts bei 3,13 $\tau$  und 3,63 $\tau$  bei, die integriert der Anzahl von je einem Proton entsprechen. Der Vergleich zwischen den NMR-Spektren (119,2a) und den im Abschnitt 3.3. zu besprechenden Lactonen (139) und (140) ermöglichen in zwingender Weise folgende Feststellungen:

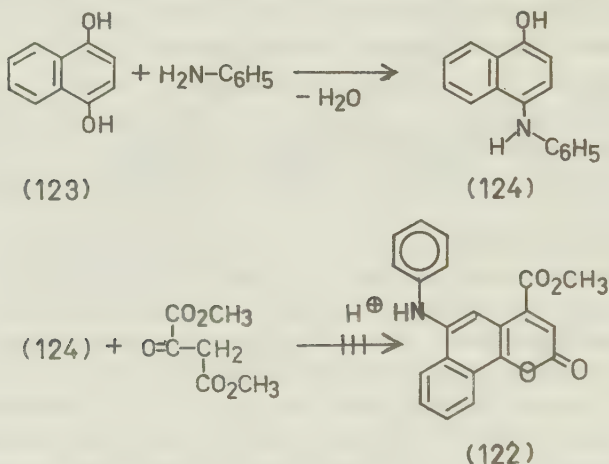
- 1.) Das bei 3,13 $\tau$  erscheinende Singulett ist dem in o-Stellung zur Anilinogruppe am Naphthylrest gebundenen Proton zuzuordnen, während das Singulett bei 3,63 $\tau$  durch das olefinische Proton in Position 3 verursacht wird.
- 2.) Die starke Verschiebung des einen aromatischen Protons nach höheren Feld auf 3,13 $\tau$  wird nur durch die Flankierung zweier (!) elektronendrückender Atomgruppierungen (hier N und O) garantiert. Somit entfällt der Strukturvorschlag (122), nach welchem das infrage kommende aromatische Proton von der elektronendrückenden Phenylaminogruppe und dem stark elektronenabziehenden Teil der Lactongruppierung umgeben ist.
- 3.) Würde das Stickstoffatom der Phenylaminogruppe allein eine derartig starke Verschiebung eines o-ständigen aromatischen Protons verursachen können, so müßten auch die beiden ortho-ständigen Phenylprotonen der Anilinogruppe zwangsläufig in einem ähnlich hohem Feldbereich sichtbar werden, was jedoch nicht der Fall ist.

Eine versuchte Parallelsynthese des 6-Anilino-7,8-benzocumarincarbonsäure-(4)-methylesters (122), ausgehend vom Hydronaphthochinon (123) über das 1-Hydroxy-4-anilino-naphthalin (124) <sup>122)</sup>, scheiterte in der letzten Stufe.

---

122) P. Friedländer, Liebigs Ann. Chem. 443, 211 (1925)

Die hierbei unternommene protonenkatalysierte Kondensation mit Oxalessigsäure-dimethylester in konzentrierter Schwefelsäure und in Trifluoressigsäure (vgl. 3.2.4.) führte nur zu tiefgefärbten viskosen Produkten.



Zur Strukturaufklärung von (119,2b) soll ergänzend angefügt werden, daß das in Chloroform osmotrisch ermittelte Molekulargewicht von 256 dem theoretischen Wert von 254 sehr nahe kam.

### 3.2.3. Strukturaufklärung durch chemische Folgereaktionen

Durch katalytische Hydrierung des 7,8-Benzo-cumarincarbonsäure-(4)-methylesters (119,2a) in Äthanol unter Anwendung von Raney-Nickel konnte die olefinische Doppelbindung in 3,4-Stellung mit Wasserstoff abgesättigt werden. Die Aufnahme des Wasserstoffs vollzieht sich auch

bei einer Temperatur von 50°C in der Schüttelente sehr langsam, so daß für die Hydrierung von 3,1g 7,8-Benzo-cumarincarbonsäure-(4)-methylester (119,2a) eine Reaktionsdauer von ca. 30 Stunden erforderlich war und 87% d.Th. an 3,4-Dihydro-7,8-benzo-cumarincarbonsäure-(4)-methylester (125,1) erhalten wurden.

Bedeutend einfacher in der präparativen Ausführung, mit auffallend größeren Reaktionsgeschwindigkeiten und mit nahezu quantitativen Ausbeuten vollzog sich die Reduktion von 7,8-Benzo-cumarincarbonsäure-(4)-methylester (119,2a) und 5,6,7,8-Dibenzo-cumarincarbonsäure-(4)-methylester (119,4) mit Zinkstaub in Eisessig. Diese Methode ist somit der katalytischen Hydrierung vorzuziehen.

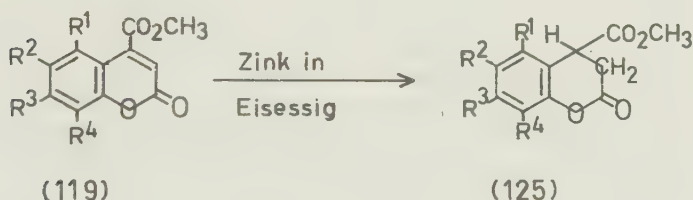
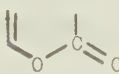


Tabelle 7: Reduktion der Cumarincarbonsäure-(4)-methylester (119) mit Zinkstaub in Eisessig

| Ausbeute (125)                                                                              |       |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|
| 1.) $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$<br>$\text{R}^3, \text{R}^4 = -(\text{CH})_4-$ (120) | ..... | 96 % |
| 2.) $\text{R}^1, \text{R}^2$ sowie<br>$\text{R}^3, \text{R}^4 = -(\text{CH})_4-$ (120)      | ..... | 99 % |

Das mit einem Wert von 256 osmometrisch bestimmte Molekulargewicht von Verbindung (125,1) stimmt mit dem theoretischen von 256 überein.

Charakteristisch für die 3,4-Dinydrocumarine (125) sind die Infrarot-Spektren, in denen die beiden im Molekül enthaltenen Carbonylgruppen bei unterschiedlichen Wellenzahlen absorbieren. So erscheint die C=O-Valenzschwingung der Methoxycarbonyl-Funktion bei tieferen Wellenzahlen als die einer Vinylester-Gruppierung <sup>123)</sup> entsprechende Carbonylfunktion des Lactonsystems:

|               | $\tilde{\nu}$ (C=O)                                                               |       | $\tilde{\nu}$ (C=O)                                                               |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|               |  |       |  |
| (125,1) ..... | 1720 cm <sup>-1</sup>                                                             | ..... | 1760 cm <sup>-1</sup>                                                             |
| (125,2) ..... | 1715 cm <sup>-1</sup>                                                             | ..... | 1770 cm <sup>-1</sup>                                                             |

Die Kernresonanzspektren der Verbindungen (125) werden im Abschnitt 6.1. näher behandelt (vgl. auch Abschnitt 3.3.1.).

Mit bedeutend größeren Schwierigkeiten war die Struktur- aufklärung des 5,6,7,8-Tetrachlor-cumarincarbonsäure-(4)-methylesters (119,1) verbunden. Bereits das sich in beachtlichen Mengen während der Umsetzung von Tetrachlor-o-benzochinon (117,1) mit dem Ylid (118,a) bildende Methoxycarbonylmethyl-triphenyl-phosphonium-chlorid zeigt, daß Nebenreaktionen unter HCl-Abspaltung zwischen den Reaktionspartnern stattfinden. Eine ebenfalls in Erwägung zu ziehende Nebenreaktion wäre die cyclische 1,1-Addition von Tetrachlor-o-benzochinon (117,1) am

---

123) E.J.Hartwell,R.E.Richards und H.W.Thompson,  
J.Chem.Soc.(London) 1948, 1436

Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran (118,a), wie sie bei der Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit (117,1) beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 3.4.1.).

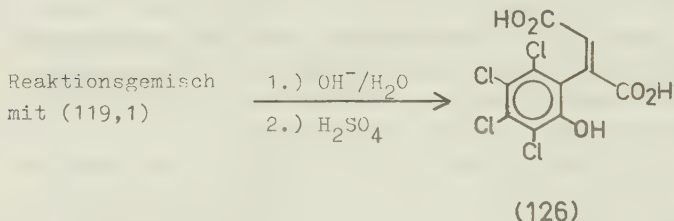
Der Versuch einer chromatographischen Trennung nach Entfernung des Triphenylphosphins mit Methyljodid als Methyltriphenyl-phosphonium-jodid aus dem tiefgefärbten Reaktionsgemisch scheiterte, da trotz Anwendung verschiedener Lösungsmittelkombinationen (Benzol; Benzol/Chloroform; Chloroform; Benzol/Tetrahydrofuran usw.) auf einer neutralen Aluminiumoxid-Säule der Aktivitätsstufe 3 keine exakte Verteilung der Substanzen in einzelne Zonen erreichbar war. Bei Anwendung einer 1m-Säule mit der angegebenen Füllung und Benzol als Laufmittel konnte noch die beste Auftrennung erreicht werden. Hierbei konnte das dem breiten tiefroten Mittelfeld nur als verschwommene Fraktion in geringem Abstand vorausseilende unumgesetzte Tetrachlor-o-benzochinon (117,1) und das als Endfraktion erhaltene Triphenylphosphinoxid (14) zwar noch verunreinigt, jedoch immerhin identifizierbar isoliert werden.

Eine weitere Auftrennung der mit erheblichen Substanzverlusten erhaltenen Mittelfraktion mit Hilfe der Säulenchromatografie führte ebenfalls nicht zum Ziel.

Somit erschien lediglich eine Identifikation des vermuteten 5,6,7,8-Tetrachlorcumarincarbonsäure-(4)-methylesters (119,1) in Form isolierbarer chemischer Folgeprodukte als sinnvoll.

Zu diesem Zweck wurde das aus Tetrachlor-o-benzochinon (117,1) und Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran (118,a) in Benzol erhaltene Reaktionsgemisch nach vollendeter Umsetzung durch Destillation vom organischen Lösungsmittel befreit und einer wäßrig alkalischen Hydrolyse unterworfen. Die im wäßrig alkalischen Medium unlöslichen Produkte, insbesondere Triphenylphosphin und

Triphenylphosphinoxid, können sodann leicht durch Ausschütteln mit Benzol entfernt werden. Der beim anschließenden Ansäuern der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure erhaltene Niederschlag kann, um eine möglichst vollständige Abtrennung zu erreichen, mit Äther extrahiert werden. Nach Verdampfen des Solvens fällt die 2-Hydroxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl-fumarsäure (126) als Rückstand an.

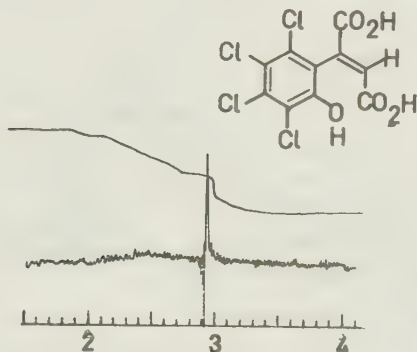


Die Ausbeute an (126) beträgt 57% d.Th. bezogen auf eingesetztes Tetrachlor-o-benzochinon, so daß die Ausbeute des vermuteten Primärproduktes (119,1) auf ca. 60% d.Th. geschätzt werden kann. Da sich die Verbindung (126) nicht umkristallisieren läßt und auch mehrfaches Umfällen aus Essigester/Acetonitril keinen ausreichenden Reinheitsgrad lieferte, mußte auf eine Analyse verzichtet werden. Die angegebene Struktur konnte jedoch sowohl qualitativ als auch quantitativ durch die im folgenden beschriebenen Fakten gesichert werden.

- a) Um eine eventuell erfolgte Relactonisierung, etwa zur 5,6,7,8-Tetrachlor-cumarincarbonsäure-(4) ausschließen zu können, wurde eine Eisen-III-chlorid-Reaktion durchgeführt, die nur bei der nicht-laktonisierten Verbindung mit freier phenolischer Hydroxylgruppe einen positiven Verlauf zeigen durfte. Entsprechend der Struktur (126) trat beim Versetzen einer Lösung der Substanz in einem Methanol-Wasser-Gemisch unter trop-

fenweiser Zugabe einer verdünnten salzsauren  $\text{FeCl}_3$ -Lösung eine tiefe rot-violette Verfärbung ein.

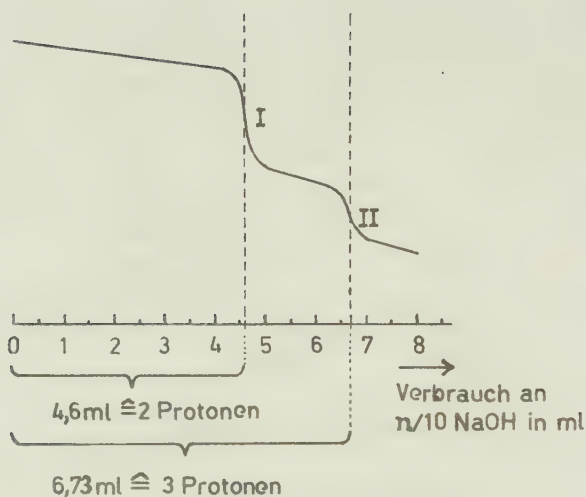
- b) Einen deutlichen Strukturhinweis liefert das Kernresonanzspektrum von (126), das in Hexadeutero-dimethylsulfoxid (60mg/0,4ml bei  $44^\circ\text{C}$ ) aufgenommen wurde.



NMR-Spektrum der 2-Hydroxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl-fumarsäure.

Mit einem scharfen, bei  $2,95\tau$  auftretenden Singulett wird das olefinische Proton des Moleküls angezeigt. Diesem Peak überlagert sich die breite Absorption der drei sauren Protonen, die sich durch eine flache Erhebung zwischen  $2,0$  und  $3,1\tau$  zu erkennen geben. Die Integration liefert ein Protonenverhältnis von 3:1, das mit der angegebenen Struktur von (126) übereinstimmt.

- c) Anstelle der Verbrennungsanalyse wurde zur quantitativen Erfassung der drei aciden Protonen eine potentiometrische Titration von 78,4 mg Phenoldicarbonsäure (126) gegen eine n/10 Natronlauge unter Verwendung einer Glas- und Kalomel-Elektrode durchgeführt.



Wie die Abbildung zeigt, wurden zwei Wendetangenten erhalten, deren experimentell ermittelte Verbrauch an  $n/10$  Natronlauge in unerheblicher Abweichung zu den berechneten Werten steht:

0 bis Wendetangente I  
( Neutralisation von  
zwei Protonen)

ber: 4,53 ml  
gef: 4,60 ml

0 bis Wendetangente II  
( Neutralisation von  
drei Protonen)

ber: 6,80 ml Verbrauch an  
gef: 6,73 ml  $n/10$  NaOH

Um eine vergleichende Gegenüberstellung der 2-Hydroxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl-fumarsäure (126) mit dem in seiner Struktur gesicherten 3,4-Dihydro-7,8-benzo-cumarincarbonensäure-(4)-methylester (125,1) zu ermöglichen, wurden beide Verbindungen in die o-Hydroxyaryl-bernsteinsäuren (127) übergeführt, wie das folgende Reaktionsschema verdeutlicht.

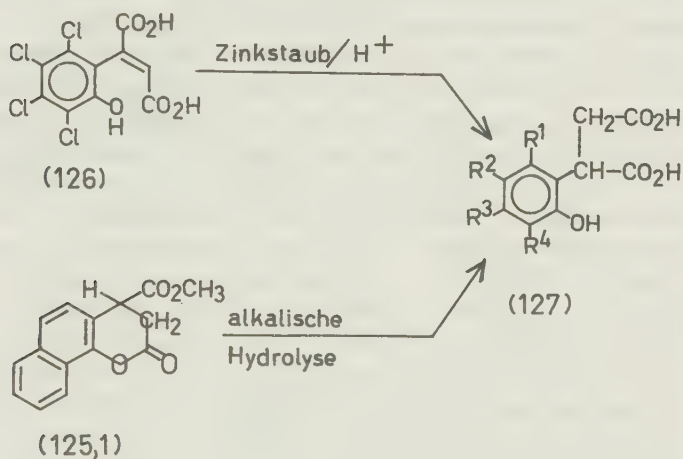


Tabelle 8: Darstellung der o-Hydroxyaryl-bernsteinsäuren (127)

|     |                                          | Ausbeute (127) |
|-----|------------------------------------------|----------------|
| 1.) | $R^1, R^2, R^3, R^4 = \text{Cl}$ .....   | 94 %           |
| 2.) | $R^1, R^2 = \text{H}$                    |                |
|     | $R^3, R^4 = -(\text{CH})_4^{120})$ ..... | 85 %           |

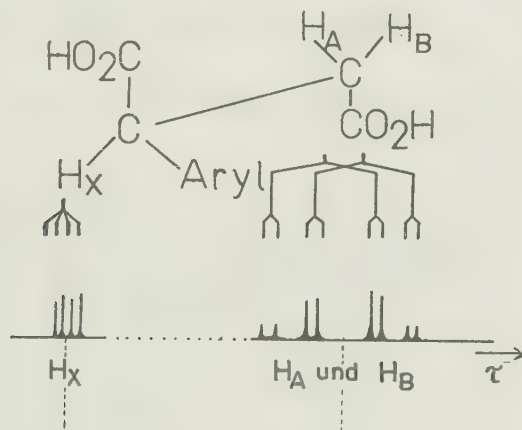
Wie die ungesättigte Dicarbonsäure (126) läßt sich ebenfalls die 2-Hydroxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl-bernsteinsäure (127,1) nicht durch Kristallisation reinigen, so daß auf eine Analyse verzichtet werden mußte. Die Struktur konnte jedoch durch spektroskopische Daten hinreichend gesichert werden, wie im folgenden einzeln dargelegt wird.

Bei der vergleichenden Betrachtung der NMR-Spektren der 2-Hydroxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl-bernsteinsäure (127,1) und der 1-Hydroxynaphthyl-(2)-bernsteinsäure (127,2) sollten die Protonen der in beiden Verbindungen enthaltenen Succinyl-Gruppierung ein übereinstimmendes Spektrenbild liefern. Sieht man von den drei Protonen der beiden Carbonylfunktionen und der phenolischen Hydroxylgruppe ab, die beiden Strukturen gemeinsam sind und je nach Aufnahmetemperatur, Lösungsmittel und Konzentration bei sehr verschiedenen  $\tau$ -Werten Absorptionen verursachen können, so charakterisieren die drei an das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoffatom der Succinylgruppe gebundenen Wasserstoffatome das Strukturbild von (127,1) und (127,2). Wie L.E.Erickson (116) durch protonenresonanz-spektroskopische Reihenuntersuchungen an monosubstituierten Bernsteinsäurederivaten ermittelte, stellen sich beide Carboxylgruppen infolge starker elektrostatischer und sterischer Wechselwirkungen trans-antiparallel zueinander ein, wie die unten abgebildete Sägebockprojektion verdeutlicht. Die hieraus resultierende Behinderung der freien Drehbarkeit um die  $>\text{CH}-\text{CH}_2$ -Achse bedingt eine stationär vorhandene unterschiedliche chemische Umgebung der an die Methylengruppierung gebundenen Protonen.  $\text{H}_\text{A}$  und  $\text{H}_\text{B}$ , nun nicht mehr als chemisch gleichartig zu bezeichnen, spalten sich demzufolge über eine stark wirksame geminale Kopplung in jeweils ein Dublett, also vier Linien auf. Die weniger stark wirksame viccinale Kopplung mit dem einen tertiär gebunde-

nen benachbarten Proton sorgt für eine nochmalige Aufspaltung jedes Einzelnen der durch geminale Kopplung erhaltenen vier Signale in jeweils zwei Peaks. Demzufolge werden insgesamt  $4 \cdot 2 = 8$  Absorptionen für die beiden Methylenprotonen erhalten. Entsprechend koppeln  $H_A$  und  $H_B$  vicinal und getrennt mit dem tertiär gebundenen Proton, so daß  $H_X$  zu zwei Dubletts, d.h. zu vier etwa gleich stark absorbierende Signale, aufgespalten erscheint.

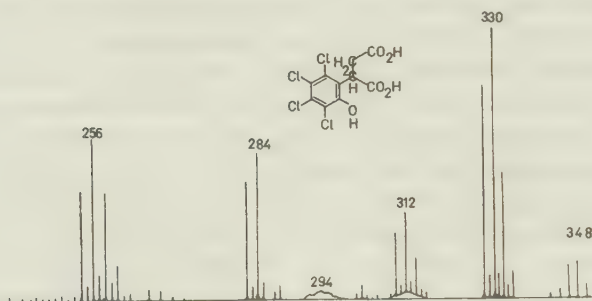
Das für die Protonen  $H_A, H_B$  und  $H_X$  resultierende Kernresonanzspektrum vom ABX-Typ wird in seinem Werdegang wie folgt schematisch dargestellt.

Kernresonanzspektrum der 2-Hydroxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl-bernsteinsäure (127,1) und der 1-Hydroxynaphthyl-(2)-bernsteinsäure (127,2):



|         |       |             |       |             |
|---------|-------|-------------|-------|-------------|
| (127,1) | ..... | 5,22 $\tau$ | ..... | 7,15 $\tau$ |
| (127,2) | ..... | 5,37 $\tau$ | ..... | 6,99 $\tau$ |

Die kernresonanzspektroskopische Untersuchung machte zwar das Vorliegen der Verbindung (127,1) sehr wahrscheinlich, jedoch schien wegen des Verzichtes auf analytische Werte zur Struktursicherung die Aufnahme und Auswertung eines Massenspektrums der 2-Hydroxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl-bernsteinsäure notwendig zu sein.

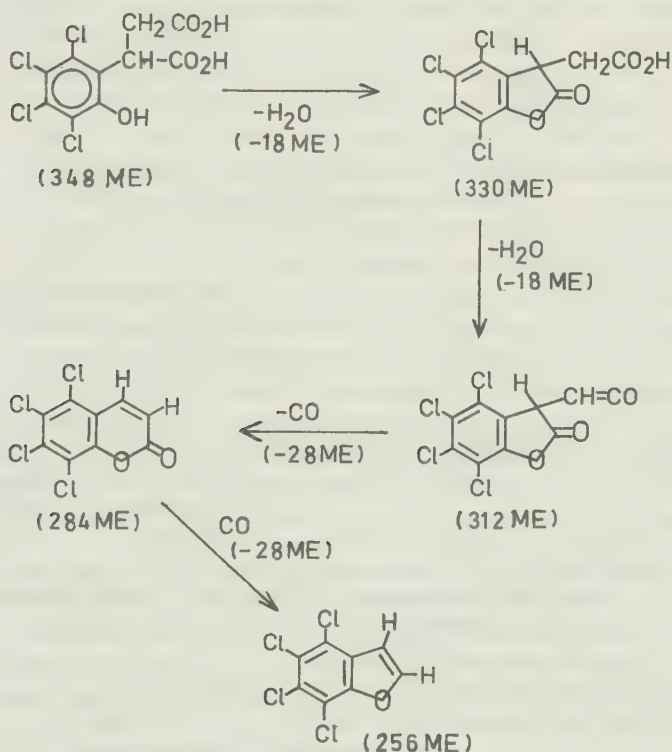


Massenspektrum der 2-Hydroxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl-bernsteinsäure (127,1).

Das Massenspektrum zeigt bei 348 Masseneinheiten (Abk.: ME) deutlich den Molekularpeak der Verbindung. Dieser Molekularpeak konnte nur mit hoher Empfindlichkeit (0,03V/EV) noch aufgelöst werden. Dies ist bei der angewendeten Heizkammertemperatur von 180°C verständlich, da wie im Anschluß an diese Spektraldeutung gezeigt wird - bereits bei 160°C rasche Wasserabspaltung zur 4,5,6,7-Tetrachlorcumaranon-(2)-essigsäure-(3) (129,1) mit 330 ME eintritt. Außerdem dürfte das Lacton eine größere Flüchtigkeit aufweisen als die zugrunde liegende Bernsteinsäure (128,1). Nach weiterer Wasserabspaltung, die zum Keten (312 ME, geringe Intensität) führt, zerfällt dieses in Kohlenmonoxid und in ein sehr stabiles Bruch-

stück von 284 ME, dem die Struktur des 5,6,7,8-Tetrachlorcumarins zuzuordnen ist. Nach weiterer Kohlenmonoxid-Abspaltung unter Ringverengung wird das 4,5,6,7-Tetrachlorcumaron (256 ME) gebildet.

Die vier in jeder Bandenfolge auftretenden Massenpeaks werden durch die vier Chloratome des Moleküls hervorgerufen und entsprechen hinsichtlich ihrer Intensitäten dem natürlichen Isotopenverhältnis des Chlors. Die Zerfallsreihe wird durch das folgende Schema veranschaulicht.



Die Übergänge von MZ 248 in das Bruchstück MZ 330, sowie von MZ 330 in das Bruchstück MZ 312 werden durch die metastabilen Massenpeaks bei 312 ME bzw. bei 294 ME bewiesen und können aus der Gleichung  $m^* = m_2^2 / m_1$  <sup>124)</sup> errechnet werden.

Wie bereits aus der massenspektroskopischen Untersuchung folgt, spalten 2-Hydroxyaryl-bernsteinsäuren (127) beim Erhitzen auf ca. 160°C unter Lactonringschluß intramolekular Wasser ab. Jenachdem welche der beiden Carboxylgruppen in (127) mit der ortho-ständigen phenolischen Hydroxylgruppe reagiert, führt die Kondensation entweder zu einer der Struktur (125) entsprechenden 3,4-Dihydrocumarin-4-carbonsäure oder zu der Cumaranon-(2)-essigsäure (3) (129). Haben Verbindungen die Möglichkeit, in einer Kondensationsreaktion in ein fünf- oder in ein sechsgliedriges Lacton überzugehen, so bildet sich stets bevorzugt ein Derivat des fünfgliedrigen Butyrolactons. Das wohl bekannteste Beispiel hierfür ist die Überführung der 2-Keto-L-gulonsäure in die L-Ascorbinsäure als letzter Syntheseschritt der technischen Vitamin-C-Herstellung <sup>125)</sup>. Ähnliche insbesondere an Polyhydroxycarbonsäuren studierte Reaktionen zeigen einen analogen Verlauf <sup>126)</sup>. Eine Ausnahme dieser Regel stellt die Kondensation von 2-Hydroxyaryl-fumarsäure-Derivaten dar, die ausschließlich zu den an Ringspannung armen und resonanzstabilisierten Cumarin-Ringsystemen führt (vgl. Abschnitt 3.2.5. und 3.3.2.) <sup>127)</sup>.

124) G. Spitteller, "Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen", Verlag Chemie-GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966, 84.

125) W.N. Haworth, Chem. Zentralblatt 1936 II, 821.

126) H. Kröper, Houben-Weyl/"Methoden der org. Chemie", Georg-Thieme-Verlag Stuttgart, 6/2, 577 (1963).

127) W. Johnston, C.E. Kaslow, A. Langsjoen und R.L. Shriner, J. org. Chem. 13, 477 (1948)

Erwartungsgemäß erhält man somit beim Erhitzen der 2-Hydroxyaryl-bernsteinsäuren (127) die 4,5,6,7-Tetrachlorcumaranon-(2)-essigsäure-(3) (129,1) und die 6,7-Benzo-cumaranon-(2)-essigsäure-(3) (129,2) mit  $\gamma$ -Lactonstruktur.

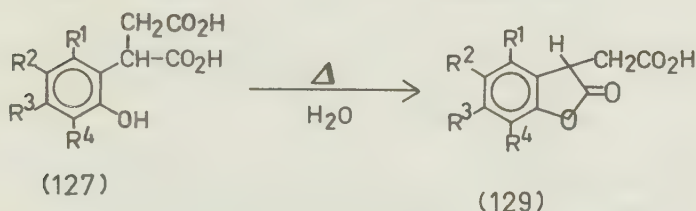


Tabelle 9: Thermische Lactonisierung der 2-Hydroxyaryl-bernsteinsäuren (127)

|                                                                                                    | Ausbeute (129) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 1.) $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{Cl}$ .....                             | 82 %           |
| 2.) $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$<br>$\text{R}^3, \text{R}^4 = -(\text{CH})_4-^{120})$ ..... | 87 %           |

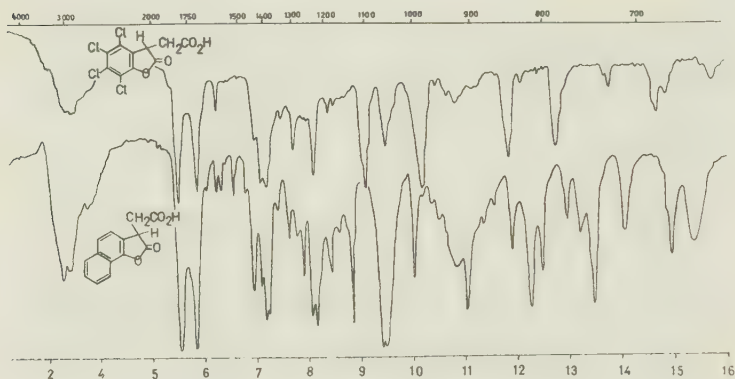
Auf die Protonenresonanzspektren der Cumaranon-essigsäuren (129,1) und (129,2) wird im Abschnitt 6.2. zusammenfassend eingegangen.

Besonders deutlich wird die chemische Konstitution der Verbindungen (129) durch ihre Infrarot-Spektren charakterisiert. Wie von Whiffen und Thomson <sup>128)</sup> gefunden wurde, zeichnen sich  $\beta, \gamma$ -ungesättigte  $\gamma$ -Lactone durch eine ausgesprochen starke Verschiebung der Carbonyl-Valenzschwingungen auf Wellenzahlen um  $\nu=1800 \text{ cm}^{-1}$  aus, während

128) D.H.Whiffen und H.W.Thompson,  
J.Chem.Soc.(London) 1946,1005.

die entsprechenden Absorptionen von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\beta$ -Lactonen bei  $\nu=1750\text{ cm}^{-1}$  und von gesättigten  $\beta$ -Lactonen bei  $\nu=1770\text{ cm}^{-1}$  auftreten (129).

Die Wellenzahlen der in Tabelle 10 beschriebenen C=O-Valenzschwingungen bestätigen die Struktur der  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Lactone (129).



IR-Spektrum der 4,5,6,7-Tetrachlor-cumaranon-(2)-essigsäure-(3) (129,1) und der 6,7-Benzo-cumaranon-(2)-essigsäure-(3) (129,2)

Tabelle 10: IR-Absorptionen der Carbonylvalenzschwingungen der dargestellten Cumaranon-(2)-essigsäuren-(3)

| $\nu$ C=O<br>(der Säurecarb-<br>oxylgruppe) | $\nu$ C=O<br>(der Lactongruppie-<br>rung) |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------|
| (129,1) .... $1700\text{ cm}^{-1}$          | ..... $1810\text{ cm}^{-1}$               |
| (129,2) .... $1710\text{ cm}^{-1}$          | ..... $1800\text{ cm}^{-1}$               |

Da die 4,5,6,7-Tetrachlor-cumaranon-(2)-essigsäure-(3) (129,1) die einzige von drei Folgeverbindungen des angenommenen Cumarinderivates (119,1) darstellt, die durch Kristallisation gereinigt werden konnte, sollen ausnahmsweise hier die zum Strukturbeweis notwendigen Analysenwerte angeführt werden.

Analyse von (129,1):  $C_{10}H_4Cl_4O_4$  (329,97)

ber: C 36,39 % ; H 1,22 %

gef: C 36,71 % ; H 1,49 % .

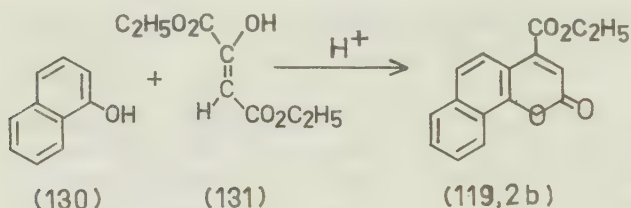
### 3.2.4. Die Vergleichssynthese des 7,8-Benzocumarincarbon- säure-(4)-äthylesters

K.Bartsch <sup>130)</sup> erhielt den Benzocumarincarbonsäure-äthylester (119,2b) durch Lösen eines äquimolekularen Gemisches von  $\alpha$ -Naphthol (130) und Oxalessigsäurediäthylester (131) in konzentrierter Schwefelsäure bei 0°C. Wie der Autor angibt, darf die angeführte Temperatur nicht überschritten werden, da sonst ein nicht kristallisierbares Öl entsteht. Die Umsetzung wurde nachvollzogen, doch konnte trotz mehrfacher Ansätze und Variation der Reaktionstemperatur zwischen -15° und +3°C nur ein gelber Feststoff erhalten werden, der aus Äthanol umkristallisiert nicht die gewünschten gelben Nadeln bildete, sondern immer wieder als amorphes Pulver anfiel und dessen Schmelzpunkt nicht mit dem von 145-148°C der Literatur übereinstimmte. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß in Konkurrenz-Reaktionen sulfonierte Verbindungen und andere Nebenprodukte entstanden, welche infolge ähnlicher Löslichkeitseigenschaften die Reinigung von (127,2b) durch Kristallisation erheblich störten. Eine

---

130) K.Bartsch, Ber.dtsch.chem.Ges. 36, 1966 (1903)

von L.L.Woods und J.Sapp<sup>131)</sup> entwickelte Variante der eben beschriebenen Methode, nach welcher bei Umsetzungen von  $\beta$ -Ketosäure-estern mit Phenolen anstelle von konzentrierter Schwefelsäure die Trifluoressigsäure als Kondensationsmittel angewandt wird, führte zum Erfolg. Hierbei verfährt man so, daß man  $\alpha$ -Naphthol unter Erwärmen in einer äquimolekularen Menge Oxalessigsäure-diäthylester löst, die homogene Mischung rasch in Trifluoressigsäure gießt und drei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsgemisch läßt man in Wasser einfließen, saugt den Kristallbrei ab und kristallisiert mehrmals aus Äthanol um.



Die IR-Spektren der durch Protonenkatalyse aus (130) und (131) erhaltenen des aus Naphthochinon-(1,2) (117,2) und Äthoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran (118,b) entstandenen Benzocumarin-carbonsäure-äthylesters (119,2b) zeigten vollständige Übereinstimmung. Die Identität des auf zwei Wegen synthetisierten Produktes (119,2b) wurde zudem durch die gleichen Schmelzpunkte und den deprimierten Mischschmelzpunkt gesichert.

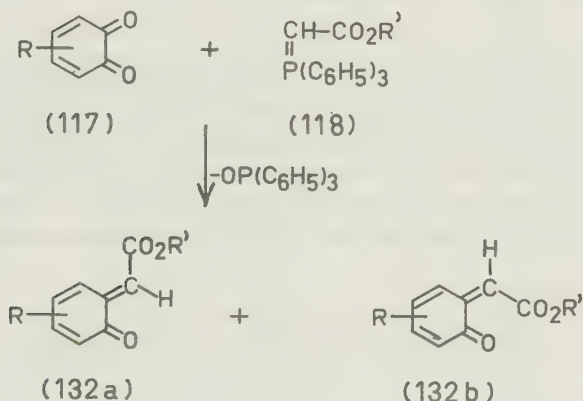
Ein Primärangriff des Alkoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphorans an die in 1-Stellung des Naphthochinon-(1,2) befindliche Carbonylgruppe, der zum strukturisomeren 5,6-Benzocumarincarbonsäure-(4)-alkylester führen müßte (vgl. S. 62), konnte somit ausgeschlossen werden.

131) L.L.Woods und J.Sapp, J.org.Chem. 27, 3703 (1962)

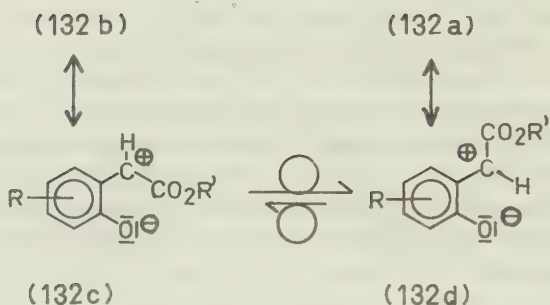
### 3.2.5. Der Reaktionsmechanismus

#### a) Wittig-Reaktion und Michael-Addition

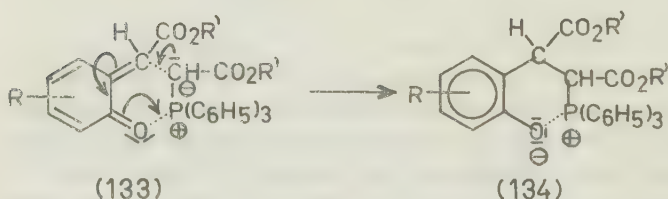
Ein zum Abschnitt 3.1.2. analoger Reaktionsablauf ist ebenfalls für die Umsetzungen der Phosphorane (118) mit o-Chinonen anzunehmen. Hierbei wird in einer primär stattfindenden Wittig-Reaktion das 1-Alkoxy-carbonylmethylenchinon-(1,2) <sup>52)</sup> (132;a,b) und Triphenylphosphin-oxid (14) gebildet.



Wahrscheinlich entsteht von den beiden Zwischenprodukten bevorzugt das sterisch günstigere Methylenchinon (132,a). Weiterhin wäre theoretisch in Erwägung zu ziehen, daß sich (132,b) durch die in hohem Maße mesomeriebeteiligte Grenzstruktur (132,c) unter Rotation in das energieärmere (132,d) = (132,a) umwandeln kann.



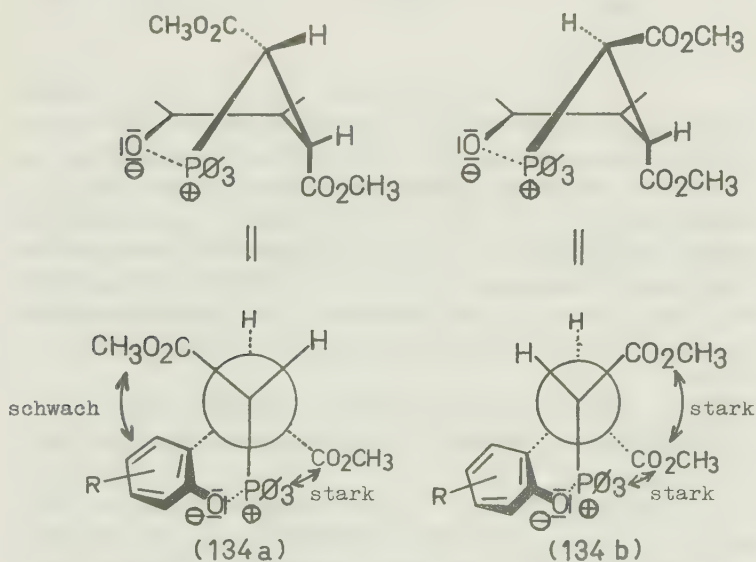
Die im folgenden Reaktionsschritt stattfindende Michael-Addition des noch vorhandenen Ylides (118) an (132) vollzieht sich analog der mehrfach in der Literatur beschriebenen Additionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen 37) 132) 133) sehr wahrscheinlich über den sechsgliedrigen Übergangszustand (133).

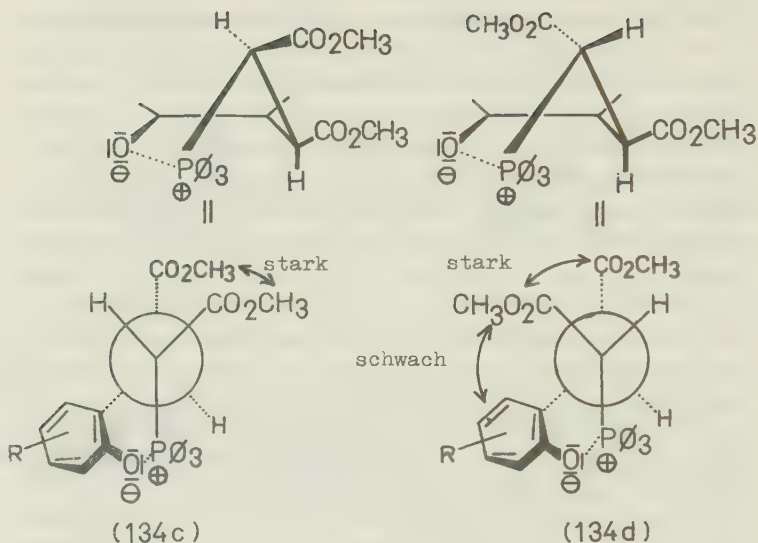


132) H.H. Inhoffen, K. Brückner, G.F. Domagk und H.M. Erdmann, Chem. Ber. 88, 1415 (1955).

133) F. Bohlmann, Chem. Ber. 89, 2191 (1956).

Um bei der stereochemischen Betrachtung der Michael-Addition Einwänden vorzubeugen, wurde die ursprüngliche Annahme beibehalten, daß bei der primär stattfindenden Wittig-Reaktion vergleichbare Mengen der cis-trans isomeren Methylenchinone (132) gebildet werden. Durch die stationäre Fixierung des positivierten Phosphoratoms am elektronegativen Sauerstoffatom im Übergangszustand (133) können die beiden am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Ylid-Anteils befindlichen Substituenten zwei räumlich sich unterscheidende Stellungen einnehmen. Unter Berücksichtigung, daß die Addition an den beiden geometrischen Isomeren (132,a) und (132,b) stattfindet, resultieren insgesamt vier stereoisomere Formen des sich bildenden Triphenylphosphoniumphenolat-betains (134), die mit (134,a), (134,b), (134,c) und (134,d) bezeichnet sind. Diese vier Strukturmöglichkeiten werden in den folgenden Sägebock- und Newman-Projektionen räumlich dargestellt.





Der Grad der räumlichen Behinderung zwischen den Substituenten wird in den abgebildeten Newman-Projektionen durch die Ausdrücke "schwach" und "stark" charakterisiert.

Die starken sterischen Wechselwirkungen zwischen den Carboxylgruppen in monosubstituierten Bernsteinsäure-Derivaten wurde bereits in der Diskussion der Kernresonanzspektren von (127,1) und (127,2) (vgl. S.77) näher beschrieben.

Die sperrige Triphenylphosphonium-Gruppierung und die Esterfunktionen dürften sich ebenfalls gegenseitig stark behindern.

Die Wechselwirkungen der Alkoxy-carbonyl-Gruppen mit dem Arylrest können als gering angesehen werden, da der aromatische Substituent zumindest während des Ablaufs der

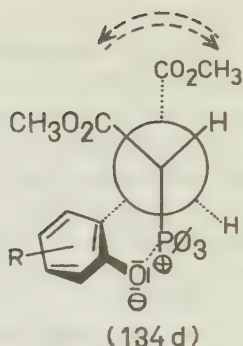
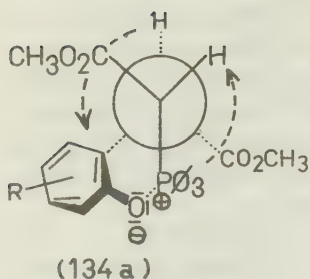
Michael-Addition beim Betrachten der Sägebock-Projektionen senkrecht auf der Papierebene stehend zu denken ist. Zudem unterbindet die Fixierung des Sauerstoffatoms am Phosphoratom im sechsgliedrigen Übergangszustand eine freie Drehbarkeit um die Aryl-C-Achse, die zu einer Erhöhung derartiger Wechselwirkungen führen müßte. In der folgenden Tabelle 11 ist das Ausmaß der sterischen Wechselwirkungen für die einzelnen räumlich-möglichen Formen von (134) zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 11: Grad der sterischen Wechselwirkungen in den vier möglichen Triphenylphosphonium-phenolat-betain-Formen (134).

|         |       |   |         |
|---------|-------|---|---------|
| (134,a) | stark | + | schwach |
| (134,b) | stark | + | stark   |
| (134,c) | stark |   |         |
| (134,d) | stark | + | schwach |

Demzufolge müßte die Konformation (134,c) mit der geringsten Gruppenthäufung bevorzugt gebildet werden.

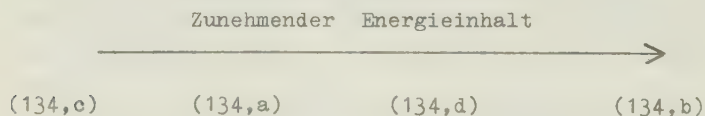
Wie weiterhin aus der Tabelle hervorgeht, sollte für die beiden Formen (134,a) und (134,d) eine gleiche Bildungstendenz zu erwarten sein. Wie die folgende Operation an den abgebildeten Newman-Projektionen verdeutlicht, ist für die beiden Konstellationen (134,a) und (134,d) ein gradueller energetischer Unterschied anzunehmen.



Aus der Drehung der hinteren Substituenten des Moleküls (134,a) in der durch den unterbrochenen Pfeil gekennzeichneten Richtung resultiert eine V e r m i n d e -  
r u n g der sterischen Wechselwirkungen zwischen den sperrigen Substituenten.

Die gleiche Manipulation erzeugt jedoch am Molekül (134,d) in beiden Drehrichtungen eine mehr oder minder große Z u n a h m e der räumlichen Behinderung.

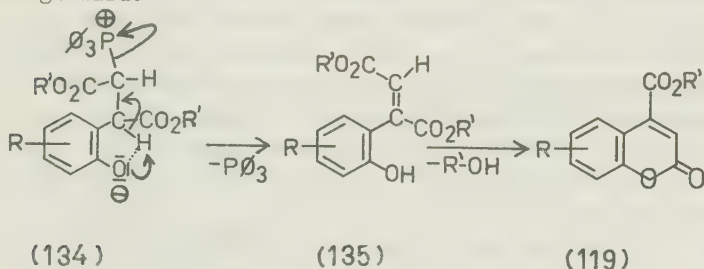
Hinsichtlich ihres Energieinhaltes lassen sich somit die vier Strukturmöglichkeiten des Triphenylphosphonium-phenolat-betains (134) in der folgenden Reihe zueinander ins Verhältnis setzen.



Entsprechend nimmt die Bildungstendenz von (134,c) nach (134,b) über (134,a) und (134,d) ab.

b) Der Hofmann-Abbau und die Lactonring-Bildung

Der sich an die Michael-Addition anschließende Hofmann-Abbau verdeutlicht die Instabilität der Triphenylphosphonium-o-phenolat-betaine (134). Das basische Phenolat-Anion spaltet über einen fünfgliedrigen Übergangszustand das zur Triphenylphosphonium-Gruppierung  $\beta$ -ständige Proton ab, wobei Triphenylphosphin (19) aus dem Molekül verdrängt wird.



( $\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5$ )

Man kann sich leicht an Hand der räumlich gezeichneten Modelle davon überzeugen, daß nur die beiden begünstigt entstehenden Triphenylphosphonium-phenolat-betaine (134,a) und (134,c) über die  $\beta$ -Eliminierung zu den o-Hydroxyaryl-fumarsäure-dialkylestern (135) führen. Demgegenüber würden die unbegünstigt entstehenden Alternativen (134,b) und (134,d) ausschließlich die cis-isomeren Maleinsäure-ester liefern, die nicht weiter zu den Coumarinen (119) lactonisieren könnten.

Aus der räumlichen Betrachtung des Eliminierungsablaufes [Struktur (134,1), siehe unten] geht hervor, daß die als Base fungierende o-Phenolat-Funktion, das  $\beta$ -Wasserstoff-

atom, das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoffatom und die austretende Triphenylphosphonium-Gruppierung n i c h t in einer gemeinsamen Ebene liegen. Somit wird die für eine ideal-synchron verlaufende  $E_2$ -Eliminierung geforderte sterische Bedingung nicht erfüllt <sup>134)</sup>.

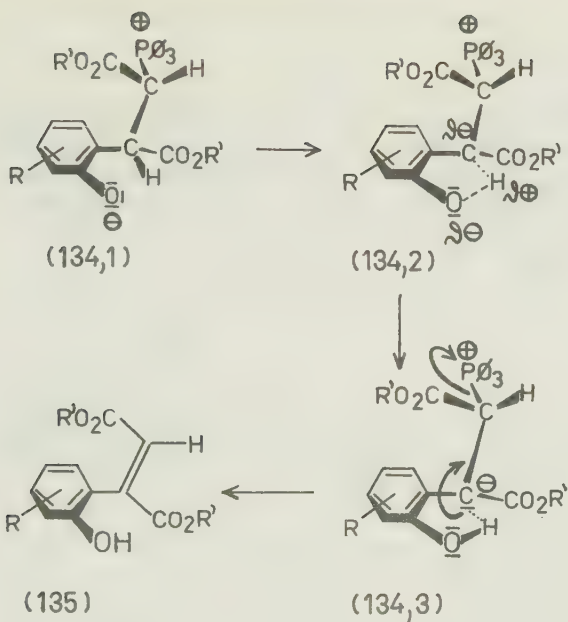
Wie J.F. Bunnet <sup>135)</sup> zeigen konnte, ist die Bedingung einer coplanaren Geometrie der vier an der Eliminierung beteiligten Zentren dann nicht mehr erforderlich, wenn am  $\beta$ -Kohlenstoffatom elektronendelocalisierende Reste ( $C_6H_5$ ,  $>C=O$  usw.) gebunden sind. Diese Substituenten ermöglichen die Ausbildung eines carbanion-ähnlichen Übergangszustandes (134,2), wobei die am  $\beta$ -Kohlenstoffatom zunehmende Elektronendichte über die Estercarbonyl-Funktion und den Phenylrest delocalisiert wird und die Triphenylphosphonium-Gruppierung noch fest im Molekül gebunden bleibt.

Erst eine weitere Zunahme der negativen Ladung am  $\beta$ -C-Atom des Übergangszustandes (134,3) führt zur Abspaltung von Triphenylphosphin.

---

134) E.S.Gould, "Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie", Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964, 576

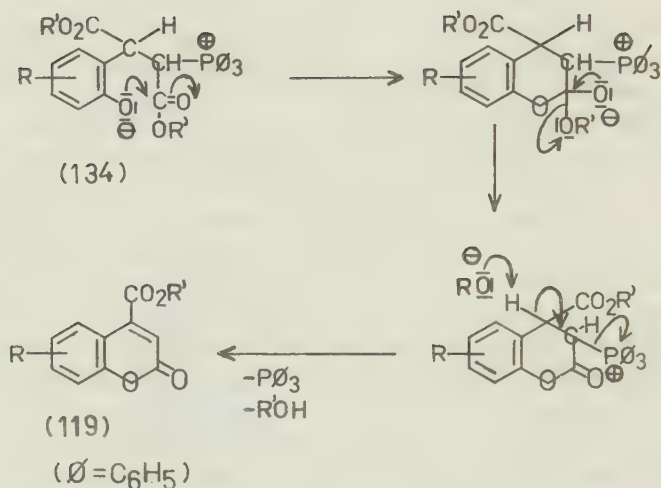
135) J.F.Bunnet, Angew.Chem. 74, 731 (1962)



( $\text{O}' = \text{C}_6\text{H}_5$ )

c) Kritische Betrachtung anderer erwägbarer Reaktionsmechanismen

Eine weitere Möglichkeit zu dem unter 3.2.5.b) beschriebenen Reaktionsmechanismus besteht darin, daß der Lactonringschluß vor der Eliminierung von Triphenylphosphin stattfindet.



Dieser Reaktionsablauf scheint jedoch aus folgenden Gründen unwahrscheinlich zu sein:

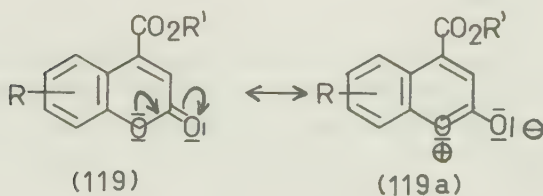
- 1.) Das energiereiche Alkoholat-Anion, dessen Auftreten für die nachfolgende Eliminierung erforderlich ist, wird nach diesem Mechanismus durch ein schwach basisches und resonanzstabilisiertes Phenolat-Anion in Freiheit gesetzt. Bei der alkalischen Hydrolyse von Estern ist das intermediäre Auftreten eines Alkoholat-Anions <sup>136)</sup> zwar weitgehend gesichert, jedoch dürfte dessen Bildung durch das gleichzeitige Entstehen eines resonanzstabilisierten Carboxylat-Anions unterstützt werden. Ein solcher Energiegewinn kann

136) E.S.Gould, "Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie", Verlag Chemie-GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964, 374

für die vorliegende Umesterung nicht angenommen werden.

Gestützt wird diese Überlegung durch den in Abschnitt 3.3.2. beschriebenen Mechanismus. Die sich ergebende Konsequenz, daß hierbei ein nucleophiler Angriff einer Arylmethyläther-Funktion an einer Estercarbonyl-Gruppe erfolgen soll, wobei ein Alkoholat-Ion und evt. ein positives Methylcarbonium-Ion freigesetzt werden müßten, ist bei dieser Reaktion weder energetisch noch hinsichtlich der entstandenen Endprodukte zu vertreten.

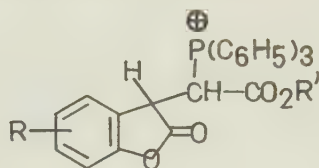
- 2.) Wie mehrfach in der Literatur beschrieben <sup>125)126)</sup> und im Rahmen dieser Arbeit auf S.81 gezeigt wurde, gehen Verbindungen bevorzugt in  $\gamma$ -Lactone über, wenn sie sowohl zur  $\gamma$ - als auch zur  $\delta$ -Lactonbildung befähigt sind. Eine Ausnahme dieser Regel bilden die o-Hydroxy-zimtsäure-Derivate, die bevorzugt unter  $\delta$ -Lactonringschluß Cumarine liefern. Diese Ausnahme der Ringbildungstendenz ist vermutlich auf die mesomere Grenzstruktur (119,a) <sup>137)</sup> der Cumarine zurückzuführen, in der ein aromatisches  $6\pi$ -Elektronensystem vorliegt.




---

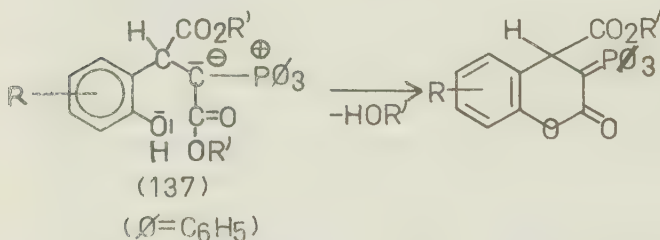
<sup>137)</sup> H.Kröper, Houben-Weyl/"Methoden der org.Chemie", Georg-Thieme-Verlag Stuttgart, 6/2, 570 (1963)

Der eben erwähnten Regel zufolge sollte sich bei einer primär ablaufenden Cyclisierung das Lacton (136) bilden.



(136)

Eine letzte schließlich noch diskutable Möglichkeit des Reaktionsablaufes bestünde darin, daß ein primär stattfindender Lactonringschluß aus dem zum Triphenylphosphonium-phenolat-betain (134) tautomeren Ylid (137) heraus erfolgt.



Durch die Mesomerie mit dem freien Elektronenpaar der benachbarten Ylidfunktion dürfte allerdings die Carbonylaktivität der lactonisierenden Estergruppierung in (137) stark vermindert sein (vgl. Abschnitt 1.3.), so daß eine solche Reaktion keinesfalls ablaufen kann.

d) Zusammenfassende Betrachtung

In Übereinstimmung mit den später in den Abschnitten 3.3.2., 3.4.2.e) und 3.5.c) angestellten Überlegungen und den unter 3.2.5. a),b) und c) angeführten Betrachtungen kommt einer vor dem Lactonringschluß stattfindenden Eliminierung die größte Wahrscheinlichkeit zu.

Zieht man zusammenfassend in Betracht, daß die Umsetzung von p-Chinonen mit dem Ylid (90) (vgl. Seite 38) in Ausbeuten zwischen 70% und 90% d.Th. zum Phosphoran (91) führen und berücksichtigt man fernerhin, daß bei der Bildung der Cumarine (119) mit Hofmann-Abbau und Lactonringschluß insgesamt vier in einem Medium vollzogene Reaktionsschritte stattfinden, so läßt sich an Hand der Ausbeuten von (119), die überwiegend zwischen 70% und 90% d. Th. liegen, abschätzen, daß die Michael-Addition (vgl. 3.2.5.a) hochgradig stereospezifisch abgelaufen sein muß.

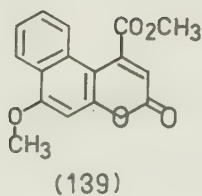
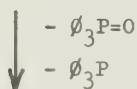
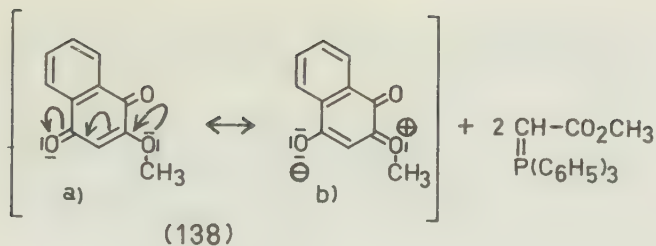
3.3. Die Umsetzung von Methoxycarbonyl-methylen-tri-phenylphosphoran mit 2-Methoxynaphthochinon-(1,4)

3.3.1. Der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit äußerer Faktoren

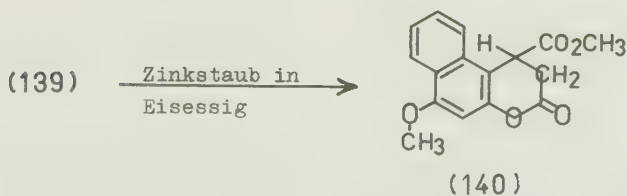
Da die Reaktion von Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran mit 2-Methoxynaphthochinon-(1,4) einen interessanten Sonderfall darstellt, dessen mechanistische Deutung auf die bei den Umsetzungen von p- und o-Chinonen mit dem Ylid (90) gewonnenen Erkenntnisse aufbaut, ist eine getrennte Behandlung dieses Problems aus didaktischen Gründen erforderlich.

Es war zu erwarten, daß die in 1-Stellung befindliche Carbonylgruppe des 2-Methoxynaphthochinons-(1,4) (138) eine höhere Reaktivität gegen das nucleophil wirksame Ylid (90) zeigt, als die in Position 4 befindliche Carbonylgruppe, die infolge der Mesomerie mit der 2-Methoxy-Gruppierung als vinyloge Estercarbonyl-Funktion [Grenzstruktur (138,b)] aufzufassen ist. Diese Annahme wird in überraschender Weise bestätigt, wenn man die Umsetzung des

Chinons (138) mit dem Ylid (90) in siedendem Xylol, Toluol oder Acetonitril vornimmt, wobei der 5,6-Benzo-7-methoxy-cumarincarbonsäure-(4)-methylester (139) entsteht. Da der Cumarincarbonsäure-ester (139) einer Verbindungsklasse (119) angehört, deren Bildung in der vorliegenden Arbeit nur bei Umsetzungen des Phosphorans (90) mit o-Chinonen beobachtet wurde, stellt diese Reaktion einen bemerkenswerten Übergangsfall zwischen o- und p-Chinonen dar.



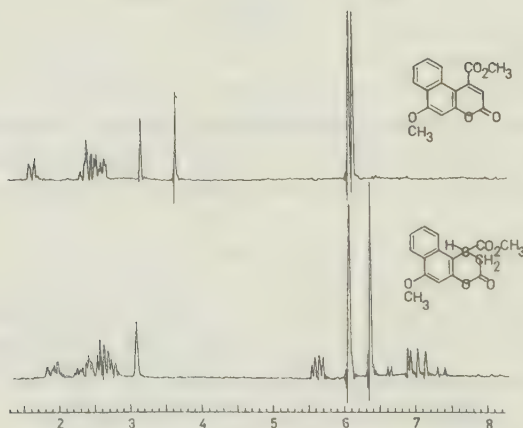
Durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Lösung des Cumarins (139) in Eisessig entsteht analog zur Darstellung der Dihydrocumarine (125,1) und (125,2) der 3,4-Dihydro-5,6-benzo-7-methoxy-cumarincarbonsäure-(4)-methylester (140).



Die Strukturaufklärung der Lactone (139) und (140) erfolgte insbesondere durch die Anwendung spektroskopischer Hilfsmittel.

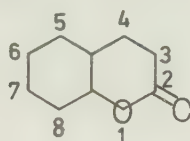
Das Infrarot-Spektrum des Dihydrocumarins (140) zeigt in Übereinstimmung zu den strukturell gleichartigen Verbindungen (125) eine Aufspaltung der C=O-Valenzschwingung. So absorbiert die Carbonylgruppe des Lactonringsystems bei  $\nu = 1760 \text{ cm}^{-1}$  und die Methoxycarbonyl-Funktion bei  $\nu = 1720 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Seite 70).

Da die Protonenresonanzspektren von (139) und (140) bereits wesentlich zur Strukturzuordnung des 5,6-Benzo-7-anilino-cumarincarbonsäure-(4)-methylesters (119,3) beitragen konnten, sollen sie folgend gemeinsam abgehandelt werden. Beide NMR-Spektren wurden in Deuterochloroform mit TMS als inneren Standart bei Raumtemperatur aufgenommen.



NMR-Spektrum des 5,6-Benzo-7-methoxy-cumarincarbonsäure-(4)-methylesters (139) und des 3,4-Dihydro-5,6-benzo-7-methoxy-cumarincarbonsäure-(4)-methylester (140)

Um eine gemeinsame Wiedergabe der Signale in tabellarischer Form zu ermöglichen, werden die Protonenarten nach der üblichen Gerüstabzählung des abstrahiert dargestellten Cumarinsystems (141) angegeben. Die in eckigen Klammern der Tabelle 12 geschriebenen Ziffern geben die Anzahl der Signale der jeweiligen Protonenart an.



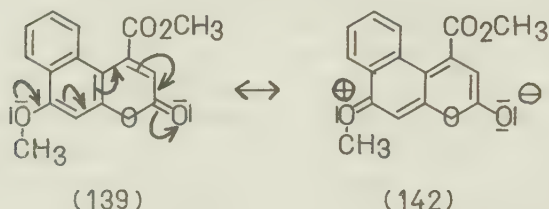
(141)

Tabelle 12: Protonenresonanz-Absorptionen des 5,6-Benzo-7-methoxy-cumarincarbonsäure-(4)-methylesters (139) und des 3,4-Dihydro-5,6-benzo-7-methoxy-cumarincarbonsäure-(4)-methylesters (140)

| Position: | 3            | 4                                    | 5,6                                | 7                                  | 8            |              |
|-----------|--------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------|--------------|
|           |              | H<br>CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | -(CH) <sub>4</sub> <sup>120)</sup> | OCH <sub>3</sub>                   | H            |              |
| (139)     | 3,66τ<br>[1] | -<br>[1]                             | 6,1τ<br>[1]                        | Multiplett<br>um 2,55τ u.<br>1,66τ | 6,15τ<br>[1] | 3,17τ<br>[1] |
| (140)     | 7,0τ<br>[8]  | 5,64τ<br>[4]                         | 6,07τ<br>[1]                       | Multiplett<br>um 2,6τ u.<br>1,9τ   | 6,36τ<br>[1] | 3,10τ<br>[1] |

Einen interessanten Einblick in die elektronische Beschaffenheit des Cumarinsystems erlaubt der Vergleich zwischen den τ-Werten der in den Verbindungen (139) und (140) enthaltenen Methoxy-Gruppierungen. Wie die mesome-

re Grenzstruktur (142) verdeutlicht, läßt sich die 7-Methoxy-Gruppierung des 5,6-Benzo-7-methoxy-cumarincarbonsäure-(4)-methylesters (139) als "phenylog-vinyloge" Estermethoxy-Funktion auffassen.



Die Annahme der Mesomerie zwischen Struktur (139) und (142) fordert eine weitgehende Übereinstimmung der  $\tau$ -Werte für die sechs im Molekül unterschiedlich gebundenen Methoxy-Protonen. Die Überlegung wird durch das abgebildete Spektrum und die Zahlenwerte der Tabelle 12 [(139), Position 4 und 7] bestätigt. Die Hydrierung von (139) zu (140) führt zur Aufhebung des "phenylog-vinylogen" Systems, so daß zwar die 4-ständige Methoxycarbonyl-Funktion des 3,4-Dihydro-5,6-benzo-7-methoxy-cumarincarbonsäure-(4)-methylesters (140) ein nahezu unverändertes Singulett bei  $6,07\tau$  liefert, das Signal der 7-Methoxy-Gruppierung jedoch um  $0,21\tau$ -Einheiten nach höherem Feld verschoben wird.

Weiterhin erlaubt der Vergleich beider Spektren eine für den unter 3.2.2. angeführten Strukturbeweis von (119,3) wichtige Protonenzuordnung:

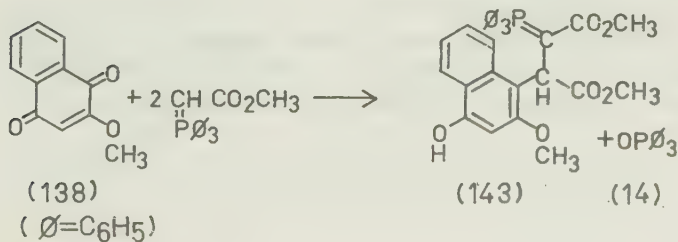
Das in (139) bei  $3,66\tau$  absorbierende olefinische Proton der Position 3 verschwindet durch die Hydrierung zu (140) unter Ausbildung des um  $6,07\tau$  und  $7,0\tau$  erscheinenden ABX-Systems, während das von zwei mesomer-elektronendrück-

kenden Sauerstoffatomen flankierte aromatische Proton nahezu unverändert um  $3,1\tau$  als Singulett auftritt.

Anhand des aufgeklärten Strukturbildes (139) läßt sich analog zu den unter 3.2. behandelten Umsetzungen voraussagen, daß sich die Reaktion von 2-Methoxynaphthochinon-(1,4) (138) mit dem Ylid (90) ebenfalls aus den vier beschriebenen Teilschritten, der Wittig-Reaktion, der Michael-Addition, dem Hofmann-Abbau und der lactonisierenden Umesterung zusammensetzt. Ungeklärt war jedoch, wann und wie es zu dem ebenfalls stattfindenden Reaktionsteilschritt der Methylgruppen-Wanderung aus der Position 2 des Chinons (138) in die Position 7 des Cumarin-Derivates (139) kommt. Die im folgenden angestellten Untersuchungen sind der Klärung dieser Umlagerung gewidmet.

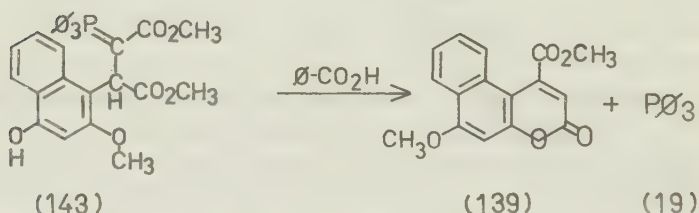
Führt man die Umsetzung von Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran (90) mit 2-Methoxynaphthochinon-(1,4) (138) unter thermisch milden Bedingungen in einem unpolaren Lösungsmittel durch, z.B. in Benzol bei  $70-80^{\circ}\text{C}$ , so kommt es nach einiger Zeit zur Abscheidung eines farblosen kristallinen Niederschlages.

Wie nachfolgend bewiesen und hier vorweggenommen werden soll, handelt es sich bei der so erhaltenen Verbindung um das 2-(4-Hydroxy-2-methoxy-naphthyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran (143).



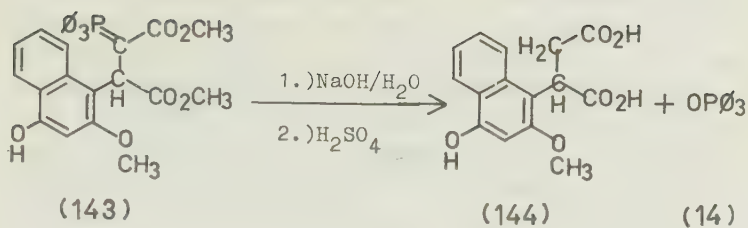
Näheres zum Infrarot-Spektrum dieser Verbindung wurde bereits im Abschnitt 3.1.3. ausgesagt.

Um den mechanistischen Zusammenhang zwischen dem entstandenen Phosphoran (143) und dem Cumarincarbonsäure-ester (139) zu sichern, wurde (143) einem mit Benzoesäure katalysierten Hofmann-Abbau in siedendem Benzol unterworfen (vgl. 3.1.5.). In einer Ausbeute von 62% d.Th. bezogen auf (143) konnte tatsächlich das erwartete Cumarin-Derivat (139) isoliert werden.

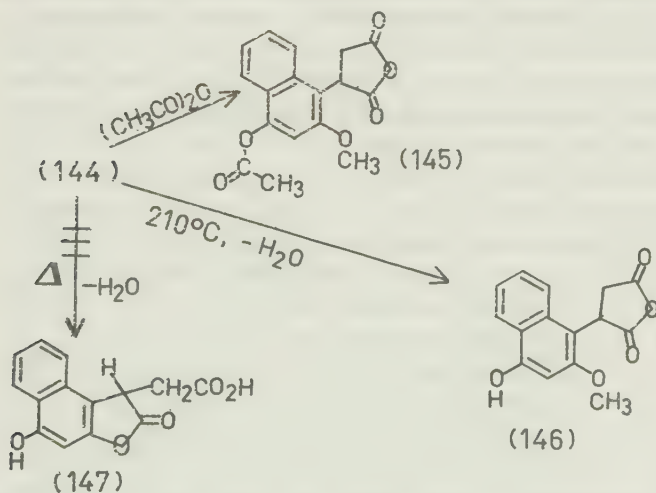


Um zu ermitteln, ob die Methylgruppen-Wanderung vom Sauerstoffatom des Chinons (138) in Stellung 2 zum Sauerstoffatom des Cumarins (139) in Stellung 7 bereits bei der Bildung des Phosphorans (143) aus (90) und (138) abgelaufen war, oder ob die Verschiebung erst mit oder nach dem Hofmann-Abbau durchgreift, mußte die Struktur des Yli- des (143) gesichert werden.

Hierzu wurde das 2-(4-Hydroxy-2-methoxy-naphthyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran (143) zur 2-Methoxy-4-hydroxynaphthyl-bernsteinsäure (144) und Triphenylphosphinoxid (14) alkalisch hydrolysiert.



Die 2-Methoxy-4-hydroxynaphthyl-bernsteinsäure (144) reagierte unter der Einwirkung von Acetanhydrid zum 4-Acetoxy-2-methoxynaphthyl-bernsteinsäure-anhydrid (145), während das trockene Erhitzen auf 210°C zum 4-Hydroxy-2-methoxynaphthyl-bernsteinsäure-anhydrid (146) führte.



Wäre im Phosphoran (143) bereits die Methylgruppen-Wanderung abgeschlossen, so hätte die alkalische Hydrolyse die zu (144) strukturisomere 2-Hydroxy-4-methoxynaphthyl-bernsteinsäure liefern müssen. Diese Verbindung wäre jedoch bei der thermischen Wasserabspaltung analog zu den o-Hydroxyaryl-bernsteinsäuren (127) in ein der Substanzklasse (129) entsprechendes  $\gamma$ -Lacton, die 4,5-Benzo-6-methoxy-cumaranon-(2)-essigsäure-(3) (147) übergegangen (vgl. Seite 81).

Rückschließend von der Struktur (145) bzw. (146) können somit zwei wesentliche Aussagen getroffen werden:

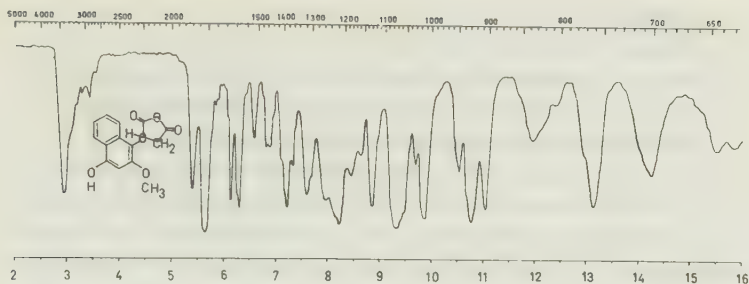
- 1.) Dem Phosphoran kommt die oben vorweggenommene Struktur (143) zu  
und
- 2.) die Methylgruppen-Wanderung findet entweder synchron mit oder erst nach der Hofmann-Eliminierung statt.

Da insbesondere die Struktur des 2-Methoxy-4-hydroxynaphthyl-bernsteinsäureanhydrides (146) den Schlüssel für die angestellten Aussagen liefert, soll auf den infrarot- und kernresonanz-spektroskopischen Konstitutionsbeweis nicht verzichtet werden.

Das Infrarot-Spektrum zeigt eine stark ausgeprägte OH-Valenzschwingung bei  $\nu = 3400 \text{ cm}^{-1}$  an. Die Carbonylfunktionen der Bernsteinsäureanhydrid-Gruppierung erscheinen charakteristisch in Form zweier unterschiedlich intensiver Banden: a) Einer bei hoher Wellenzahl ( $\nu = 1850 \text{ cm}^{-1}$ ) und geringerer Extinktion, sowie  
b) einer bei kleinerer Wellenzahl ( $\nu = 1770 \text{ cm}^{-1}$ ) und starker Extinktion <sup>138)</sup>.

---

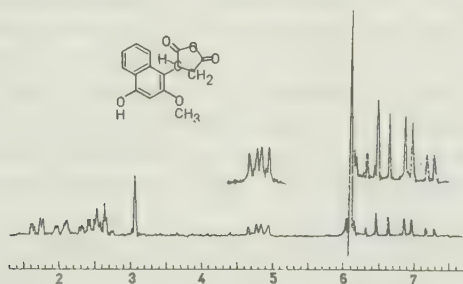
138) L.J. Belamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Dr. Dietrich-Steinkopf-Verlag Darmstadt, 2. Auflage, 97 (1966)



IR-Spektrum des 2-Methoxy-4-hydroxynaphthyl-bernsteinsäureanhydrides (146)

Die auszuschließende Alternative einer Cumaranon-essigsäure (147) würde eine assoziierte OH-Valenzschwingung zwischen  $\nu = 3400 \text{ cm}^{-1}$  und  $2400 \text{ cm}^{-1}$  fordern, während die C=O-Valenzschwingung bei  $\nu = 1800 \text{ cm}^{-1}$  für das Lactonring-System und  $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$  für die Säurecarboxylgruppe zu erwarten wären.

Eine ebenso eindeutige Zuordnung erlaubt das Kernresonanzspektrum, das in Hexadeuteroaceton (Konz.: 88mg/0,4ml) bei Raumtemperatur und TMS als inneren Standard gemessen wurde.



NMR-Spektrum des 2-Methoxy-4-hydroxynaphthyl-bernsteinsäureanhydrides (146)

Als Singulett erscheinen:

- a) Das phenolische Hydroxyl-Proton bei  $0,6\tau$ ,
  - b) das in Stellung 3 am Naphthylrest befindliche und von zwei mesomer-elektronendrückenden Sauerstoffatomen flankierte aromatische Proton bei  $3,05\tau$  sowie
  - c) die drei Protonen der Methoxy-Gruppierung bei  $6,1\tau$ .
- Die drei Protonen der Succinylfunktion bilden ein typisches ABX-System, in welchem die beiden geminalen Wasserstoffkerne zu acht Peaks aufgespalten um  $6,75\tau$  zentriert absorbieren, während das viccinale tertiär gebundene Proton in Form von vier Signalen erscheint, deren Zentrum bei  $4,8\tau$  liegt.

Das zwischen  $1,6\tau$  und  $2,8\tau$  auftretende Multiplett rührt von den restlichen vier aromatisch gebundenen Protonen.

### 3.3.2. Der Reaktionsmechanismus

Aufbauend auf die unter 3.1.2. und 3.2.5. begründeten und ausführlich dargelegten Mechanismen wird zusammen mit den bei der Umsetzung 3.3.1. ermittelten Fakten der im folgenden wiedergegebene Reaktionsmechanismus erhärtet.

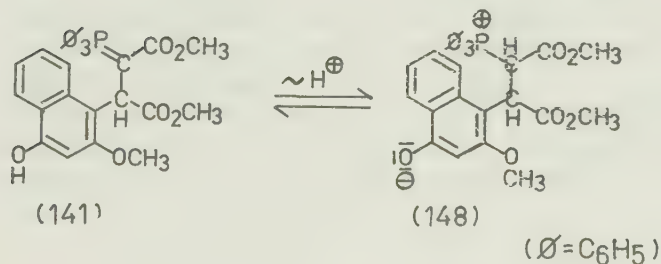
Arbeitet man bei der Umsetzung des 2-Methoxynaphthochinones (138) mit dem Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran (90) in einem wenig polaren Lösungsmittel unter thermisch milden Bedingungen, so kann das 2-(4-Hydroxy-2-methoxy-naphthyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran (143) in Substanz erhalten werden. Die Bildung von (143) vollzieht sich nach dem unter 3.1.2. beschriebenen Mechanismus.

Daß das Phosphoran (143) überhaupt im Gegensatz zu der unter 3.2.5. beschriebenen Substanzklasse (134) faßbar ist, kann wie folgt erklärt werden:

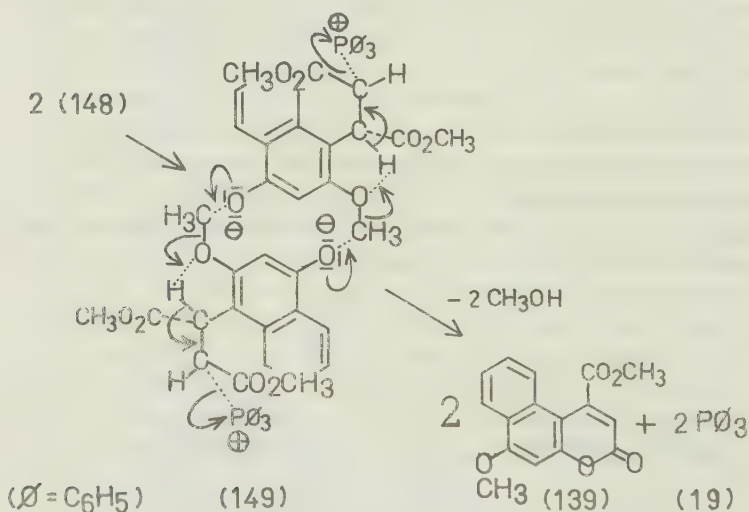
- 1.) Das Sauerstoffatom der in Naphthyl-(2)-Stellung befindlichen Methoxy-Gruppierung besitzt eine bedeutend geringere Basizität als die stark protonenaffine o-Phenolatfunktion in (134), die augenblicklich eine  $\beta$ -Eliminierung zum 2-Hydroxyaryl-fumarsäure-ester (135) induziert (vgl. Seite 91).
- 2.) Die Schwerlöslichkeit des Phosphorans (143) in Benzol sorgt dafür, daß die Substanz sofort nach ihrem Entstehen aus der Lösung ausfällt, die Folgereaktion der Eliminierung unterbunden wird und somit die Substanz als kinetisch kontrolliertes Endprodukt faßbar wird.

Sobald man jedoch unter Einhaltung gleicher thermischer Bedingungen ein Reaktionsmedium größerer Polarität (Acetonitril, Pyridin u.dgl.) wählt, sichert man zwei für die anschließend stattfindende Eliminierung unbedingt erforderliche Faktoren:

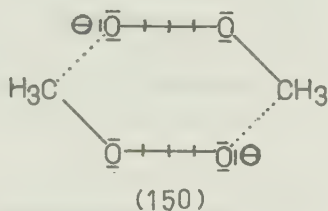
- a) Eine höhere Lösungskonzentration des in polaren Solventien besser löslichen Produktes (143), und
- b) eine ausreichende Solvatation des tautomeren, stark polaren Triphenylphosphonium-naphtholat-betains (148), dessen Bildung die unmittelbare Vorstufe der Eliminierung darstellt.



Die Bildung der Betain-Zwischenstufe kann auch im unpolaren Benzol durch Zugabe katalytischer Mengen an Benzoesäure erzwungen werden, wobei sich im primär entstehenden Triphenyl-alkyl-phosphonium-benzoat [(106)+(107)] das Benzoat-Anion mit der Naphthol-OH-Gruppierung ins Säure-Base-Gleichgewicht unter Bildung von (148) setzt. Die aus a) und b) resultierende Bedingung, daß nur eine höhere Konzentration an (148) entscheidend für den Ablauf der Eliminierung ist, sowie der am 5,6-Benzo-7-methoxy-cumarincarbonsäure-(4)-methylester (139) erkennbare Tatbestand einer stattgefundenen Methylgruppen-Verschiebung lassen sich in vernünftiger Weise nur durch einen Übergangskomplex der Struktur (149) erklären, der sich aus zwei Betain-Molekülen zusammensetzt:



Da die an dem Übergangszustand beteiligten Atomgruppierungen starren wenig deformierbaren Systemen angehören, kann man den Stoßkomplex (149) - wie das abstrahiert dargestellte Strukturbild (150) zeigt - als gedehnten Sechsring-Übergangszustand ansehen. [ Zum Übergangszustand des Hofmann-Abbaus vgl. Abschnitt 3.2.5.b)].



Der Ablauf der Reaktion von (149) nach (139) verdeutlicht, daß die Wanderung des Methylrestes synchron mit der  $\beta$ -Eliminierung des Triphenylphosphonium-Anteils abläuft, d.h. mit anderen Worten, daß eine Methylgruppenverschiebung nur dann abläuft, wenn diese mit einer gleichzeitig stattfindenden Eliminierung gekoppelt ist. Dies konnte - wie unter 3.5.1.c) näher erläutert wird - hinreichend bewiesen werden.

Der strukturelle Vergleich der Triphenylphosphonium-phenolat-betaine (134) und (148) beantwortet fernerhin die Frage, warum weder (134) noch dessen durch intramolekularen Protonenaustausch entstehendes tautomeres o-Phenolalkyliden-triphenylphosphoran auch bei noch so milden thermischen Bedingungen faßbar sind. Hier erfolgt die Eliminierung intramolekular ohne einen intermolekular überlagerten Reaktionsschritt und somit nach einer für monomolekulare Reaktionen gültigen Geschwindigkeitsgleichung.

$$\frac{d [(134)]}{dt} \sim [(134)]$$

Der Zerfall ins thermodynamisch gesteuerte Reaktionsprodukt (135) erfolgt zudem außerordentlich begünstigt durch die energetisch leicht erreichbare und sterisch komplikationslose Form des intramolekularen Fünfring-Übergangszustandes (134,1). Geringe Aktivierungsenergie ( $\sim 10$  Kcal/Mol) <sup>139)</sup>, nicht zu stark negative Werte der Aktivierungsentropie sowie der monomolekulare Reaktionsablauf sorgen somit für eine rasch durchgreifende Hofmann-Eliminierung von (134,1).

Der Zerfall des Triphenylphosphonium-phenolat-betains (148) erfolgt jedoch erst nach Durchlaufen des Stoßkomplexes (149) in einem bimolekularen Reaktionsschritt:

$$\frac{d [(148)]}{dt} \sim [(149)] = [(148)] \cdot [(148)] .$$

Damit wird aber statistisch vorausgesetzt, daß im Reaktionsgemisch eine vergleichsweise hohe Konzentration an (148) vorhanden ist, damit sich zwei Phosphoniumphenolatbetain-Moleküle zur Ausbildung der Übergangsstruktur (149) finden können. Diese Bedingung wird durch die geringe Lösungspotenz und mangelhafte Solvatationskraft des Benzols für (143) nicht erfüllt. Zum anderen bedingt die Entstehung von (149) als Struktur hohen Ordnungsgrades einen sehr stark negativen Wert der Aktivierungsentropie. Somit wird das Abfangen des kinetisch gesteuerten Endproduktes (143) in Benzol garantiert.

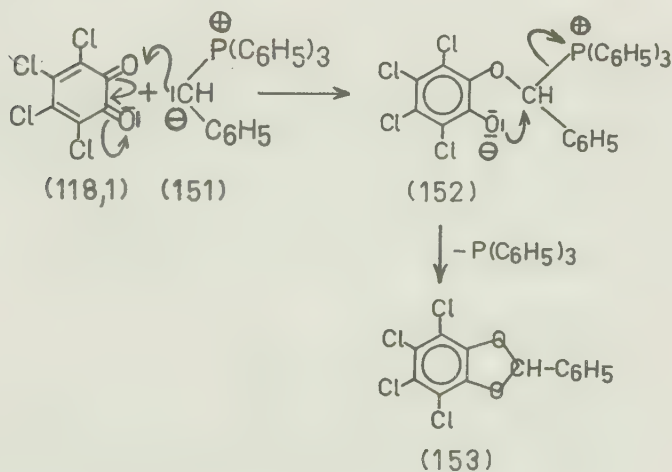
---

<sup>139)</sup> E.L.Eliel, "Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966, 149.

### 3.4. Reaktionen des Benzyliden-triphenylphosphorans mit o-Chinonen

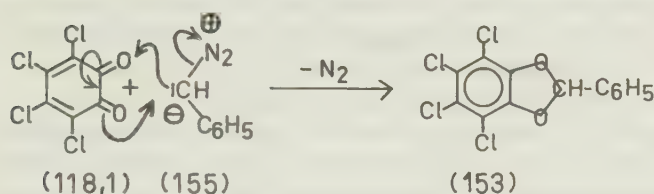
#### 3.4.1. Die Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit Tetrachlor-o-benzochinon

Eine salz- und ammoniakfreie, nach der Natriumamid-Methode <sup>4)</sup> dargestellte Lösung von Benzyliden-triphenylphosphoran (151) in Benzol reagiert mit Tetrachlor-o-benzochinon (118,1) im molekularen Verhältnis von 1:1, wobei ein Äquivalent Triphenylphosphin (19) abgespalten wird. Triphenylphosphinoxid (14) konnte nur in sehr geringen Mengen und somit vernachlässigbar im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden. Nach Abtrennung von Triphenylphosphin (19) mit Methyljodid als Methyl-triphenylphosphonium-jodid kam es durch Behandeln des Rückstandes mit Methanol zur Abscheidung einer Substanz, welche als das 2-Phenyl-4,5,6,7-tetrachlor-1,3-benzodioxol (153) identifiziert werden konnte.





Das Benzodioxol (153) wurde erstmals von A.Schönberg und G.Schütz durch die Reaktion von Phenylldiazomethan (155) mit Tetrachlor-o-benzochinon (118,1) dargestellt <sup>142)</sup>.



Der Ablauf dieser Reaktion ist im wesentlichen der gleiche, wie der bei der Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit (118,1) beobachtete und unterscheidet sich nur darin, daß im letzteren Fall anstelle von Triphenylphosphin Stickstoff in Freiheit gesetzt wird. Um einen sicheren Strukturbeweis zu ermöglichen, wurde die von Schönberg und Schütz beschriebene Synthese nachvollzogen. Der depressionslose Mischschmelzpunkt bei 120°C sowie die übereinstimmenden Infrarot-Spektren des auf verschiedenen Wegen dargestellten Benzodioxols beweist die Richtigkeit der Konstitution von Verbindung (153).

### 3.4.2. Die Umsetzungen von Benzyliden-triphenylphosphoran mit Naphthochinon-(1,2) und 9,10-Phenanthrenchinon

#### a) Die Darstellung von 1,2-Diphenyl-cumaranen

Durch die Umsetzung von Tetrachlor-o-benzochinon (118,1) mit dem Ylid (151) lag die Schlußfolgerung nahe, daß das Benzyliden-triphenylphosphoran mit o-Chinonen generell

zu 1,3-Benzodioxolen führen sollten. Die nähere Untersuchung der Reaktion von Naphthochinon-(1,2) (118,2) und 9,10-Phenanthrenchinon (118,4) mit (151) ergab, daß neben Triphenylphosphin (19) auch Triphenylphosphinoxid (14) entstand. Die optimale Ausbeute an (19) und (14) wurde dann erreicht, wenn Benzyliden-triphenylphosphoran mit den o-Chinonen (118,2) und (118,4) im molekularen Verhältnis von 2:1 zur Umsetzung gelangten.

Ebenso wie unter 3.4.1. beschrieben, konnten die phosphorlosen Endprodukte erhalten werden, wenn der von Triphenylphosphin befreite Rückstand mit Methanol versetzt wurde. Den dabei kristallin sich abscheidenden Substanzen konnte durch eine eingehend geführte Konstitutionsaufklärung die Struktur der 2,3-Diphenyl-benzocumarane (156) zugeordnet werden.

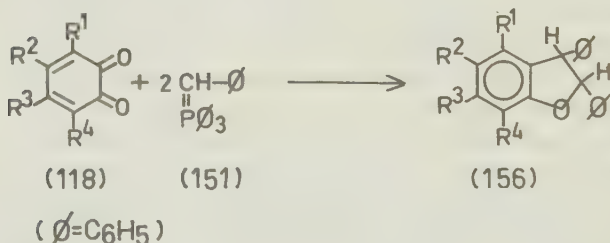


Tabelle 13: Reaktionen des Benzyliden-triphenylphosphorans (151) mit o-Chinonen (118)

| Eingesetztes Chinon | Substituenten R                                             | Ausbeute (156) |
|---------------------|-------------------------------------------------------------|----------------|
| 1.) (118,2) .....   | $R^1, R^2 = -(\text{CH})_4-^{120}$<br>$R^3, R^4 = \text{H}$ | ... 49 %       |
| 2.) (118,4) .....   | $R^1, R^2 = R^3, R^4 = -(\text{CH})_4-^{120}$               | ... 72 %       |

b) Der Strukturbeweis durch spektroskopische Hilfsmittel

Das Infrarot-Spektrum der beiden vorliegenden 2,3-Diphenylbenzocumarane (156,1) und (156,2) zeigt als charakteristische Banden die C-O-Valenzschwingungen des cyclischen Äthers, welche - wie in Tabelle 14 angegeben - in zwei bei sehr unterschiedlichen Frequenzbereichen absorbierende Signale aufgespalten werden. Diese Aufspaltung rührt daher, daß das ätherische Sauerstoffatom einmal an ein  $sp^2$ -konjugiertes aromatisches Kohlenstoffatom und zum anderen an ein Kohlenstoffatom mit aliphatischer  $sp^3$ -Konfiguration gebunden ist<sup>143)</sup>. Bindungsgrad und die Vinyl-Sauerstoff-Konjugation bedingen, daß die =C-O-Valenzschwingung bei höheren Wellenzahlen erscheint als die entsprechende C-O-Valenzschwingung.

Tabelle 14: C-O-Frequenzen der 2,3-Diphenylbenzocumarane (156)

|         | $\nu$<br>=C-O              | $\nu$<br>-C-O              |
|---------|----------------------------|----------------------------|
| (156,1) | .... 1260 $\text{cm}^{-1}$ | .... 978 $\text{cm}^{-1}$  |
| (156,2) | .... 1090 $\text{cm}^{-1}$ | .... 1025 $\text{cm}^{-1}$ |

Der Frequenzabfall der =C-O-Valenzschwingung von (156,1) nach (156,2) ist vermutlich auf den geringeren aromatischen bzw. höheren olefinischen Charakter der CC-Doppelbindung in 9,10-Stellung des Phenanthrensystems zurückzuführen. Konform mit der hieraus resultierenden Abnahme der Kraftkonstanten verläuft die Massenzunahme von (156,1) nach (156,2), welche zusätzlich zur Verschiebung nach kleineren

---

143) L.J.Belamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Dr. Dietrich-Steinkopf-Verlag Darmstadt, 2. Auflage, 89, (1966).

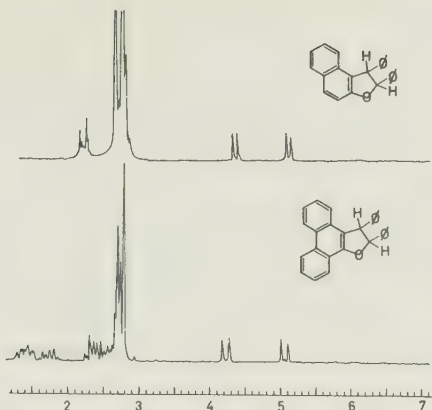
Frequenzen beiträgt.

Der entscheidene Schritt zur Strukturaufklärung konnte jedoch durch die Auswertung der Kernresonanz-Spektren vollzogen werden, wobei neben dem Konstitutionsbeweis eine stereochemische Zuordnung der Verbindung (156) möglich war. Die zur Diskussion erforderlichen Werte sind in Tabelle 15 zusammengefaßt.

Tabelle 15: NMR-spektroskopische Daten der 2,3-Diphenylbenzocumarane (156).

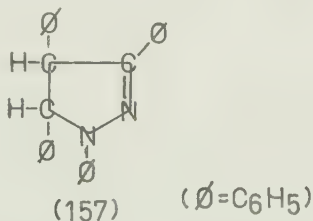
| aromatische<br>Protonen                      | H <sup>2</sup><br>vgl.(158) | H <sup>3</sup><br>vgl(158) | J      |
|----------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------|
| (156,1) Multiplet<br>zwischen<br>2,1 und 2,9 | Dublett<br>bei 4,34         | Dublett<br>bei 5,1         | 6 Hz   |
| (156,2) Multiplet<br>zwischen<br>1,2 und 2,9 | Dublett<br>bei 4,23         | Dublett<br>bei 5,06        | 6,5 Hz |

Das Gesamtbild der beiden sehr ähnlichen Spektren zeigt die wenig charakteristischen Peaks der aromatischen Protonen, deren Integration die für die Struktur (156,1) und (156,2) erforderlichen Wasserstoffatome ergab, sowie jeweils ein Dublett für die an chemisch unterschiedliche Kohlenstoffatome tertiär gebundenen Protonen H<sup>2</sup> und H<sup>3</sup> (vgl. Struktur 158 ).



NMR-Spektrum des 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumarans (156,1)  
und des 2,3-Diphenyl-4,5,6,7-dibenzocumarans (156,2)

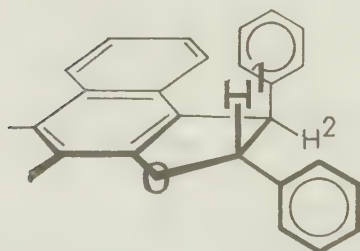
Die Ermittlung des stereochemischen Baus der beiden Benzocumarane (156) wurde insbesondere durch die kernresonanz-spektroskopischen Untersuchungen von A.Hassner und M.J.Michelson <sup>144)</sup> ermöglicht. Die Autoren ermittelten an dem 1,3,4,5-Tetraphenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (157) für die Kopplungskonstante ( $J$ ) bei cis-Konfiguration einen Wert von 10,4 Hz und bei trans-Konformation von  $H^4$  und  $H^5$  einen Wert von 5,5-6 Hz.



144) A.Hassner und M.J.Michelson, J.org.Chem. 27, 3974 (1962)

Im Vergleich mit den Verbindungen (156) wird zwar eine unterschiedliche chemische Verschiebung der tertiär gebundenen Protonen gefunden, die Kopplungskonstanten der stereochemisch analogen Gruppierungen  $\phi\text{CH}-\text{CH}\phi$  in beiden Verbindungsklassen müssen jedoch weitgehend übereinstimmende Werte liefern, da die Größe von  $J$  eine Funktion der Bindungswinkel darstellt.

Anhand der in Tabelle 15 beschriebenen Kopplungskonstanten ist den Protonen  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^3$  (Bezifferung der Protonen entsprechend der Abzählung des Cumarangerüsts) eine trans-Konfiguration zuzuschreiben, so daß sich anstelle von (156) das genauere Strukturbild (158) ergibt.

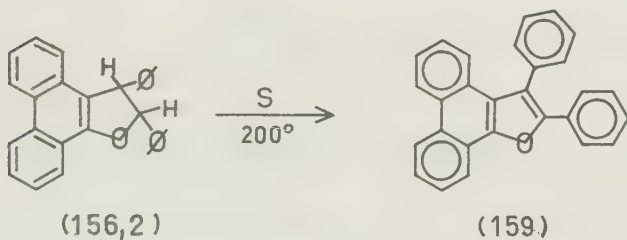


(158)

c) Der Strukturbeweis durch chemische Folgereaktionen

Anfänglich wurde versucht, die Ringäther (156) unter Anwendung von Bromwasserstoffsäure zu öffnen, jedoch wurden immer wieder die Dibenzocumarane unumgesetzt zurückerhalten. Der Mißerfolg dieser Ätherspaltungen ist sehr wahrscheinlich auf die hohe Ringbildungstendenz der intermediär vorliegenden o-Hydroxyaryl-stilben-Derivate (165) (vgl. 3.4.2.e) zurückzuführen.

Wesentlich erfolgreicher verlief die Dehydrierung von (156,2) mit elementarem Schwefel <sup>145)</sup>, die in einer überraschend hohen Ausbeute von ca. 90% d.Th. zum 2,3-Diphenyl-4,5,6,7-dibenzocumaron (159) führte.



Das Cumaron zeigt im Massenspektrum den charakteristischen Molekularpeak von 370, weist jedoch einen sehr komplizierten Zerfallsmechanismus auf, so daß die einzelnen Bruchstücke strukturell nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Das Infrarot-Spektrum von (159) liefert in dem Bereich der C-O-Valenzschwingungen keine charakteristische Bande, da das Sauerstoffatom jeweils mit einem Kohlenstoffatom verknüpft ist.

**145)** C.O.Guß, R.Rosenthal und R.F.Brown,  
J.Am.Chem.Soc. 75, 2393 (1953).

lenstoffatom gleichen Bindungsgrades verknüpft ist. Weiterhin herrscht rechts und links einer durch Position 1 und zwischen die Kohlenstoffatome C<sup>3</sup> und C<sup>4</sup> des Furangerüsts (159) zu denkenden Ebene nahezu übereinstimmende Massenverteilung, so daß die resultierende Symmetrie des Moleküls nur eine sehr geringe Absorption der C-O - Streckschwingung erlaubt.

Nachdem auch das Kernresonanzspektrum durch das ausschließliche Erscheinen eines aromatischen Multipletts nur einen geringen Beitrag zur Erhärtung der Struktur (159) liefern konnte, sollen im Rahmen der Konstitutionsaufklärung die analytischen Werte der Verbindung an dieser Stelle zitiert werden.

Analyse von (159): C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O (370,48)

ber: C 90,76% ; H 4,91%

gef: C 90,50% ; H 4,87%

#### d) Strukturbeweis durch Parallelsynthese

Da sich dem Benzyliden-triphenylphosphoran (151) im Primärschritt der Wittig-Reaktion stets zwei reaktive und unterschiedliche Carbonylgruppen am Naphthochinon-(1,2) zum Angriff anbieten, können entsprechend auch zwei Stellungsisomere 2,3-Diphenyl-benzocumarane entstehen, so daß zur Struktursicherung eine Parallelsynthese unumgänglich erschien.

Wie C.O.Guß, R. Rosenthal und R.F. Brown <sup>145)</sup> fanden, wird das 2,3-Diphenyl-4,5-benzo-cumaran (156,1) in einer Ausbeute von 70% d.Th. bei der Reaktion von trans-Stilbenoxid (161) mit β-Naphthol (160) unter Einwirkung von p-Tolouolsulfonsäure (Tos-OH) erhalten.



e) Der Reaktionsmechanismus

Das unterschiedliche Verhalten des Tetrachlor-o-benzochinons im Vergleich mit anderen o-Chinonen gegenüber nucleophilen Reaktionspartnern wurde bereits bei den Umsetzungen mit Diazoalkanen festgestellt: Während Tetrachlor-o-benzochinon (118,1) ausschließlich zu Benzodioxolen führt <sup>140)</sup>, kommt es mit der überwiegenden Anzahl anderer o-Chinone zur Bildung spirocyclischer Epoxide <sup>98)</sup> <sup>100)</sup>, wobei das Diazoalkan mit dem elektrophil wirksamen Kohlenstoffatom der chinoiden Carbonylfunktion unter 1,2-Addition reagiert.

Warum nicht alle o-Chinone analog (118,1) den unmittelbar zur Aromatisierung führenden Additionstyp wählen, ist sehr wahrscheinlich mit der zu hohen Aktivierungsenergie dieser Reaktionsvariante zu erklären. Die Annäherung einer nucleophilen Atomgruppierung mit freiem Elektronenpaar an das stark negativ polarisierte Sauerstoffatom der Carbonylgruppe eines Chinons dürfte mit hohen elektrostatischen Abstoßungskräften verbunden sein, so daß bevorzugt eine der positivierten Stellen des Chinons angegriffen wird. Die mit der hohen Polarität der Carbonyl-Doppelbindung verbundene geringe Polarisierbarkeit dürfte ein weiteres Hindernis für den Ablauf dieser direkten aromatisierenden Addition darstellen. Im Tetrachlor-o-benzochinon sorgen vier Chloratome mit ihrem stets über den +M-Effekt dominierenden -I-Effekt für eine verminderte Elektronendichte am chinoiden Sauerstoffatom und somit gleichsam für einen höheren C=O - Doppelbindungsanteil der Carbonylfunktion. Dies geht deutlich aus den Wellenzahlen der in KBr gepreßten Chinone in Tabelle 16 hervor.

Tabelle 16: Carbonylfrequenzen einiger Chinone

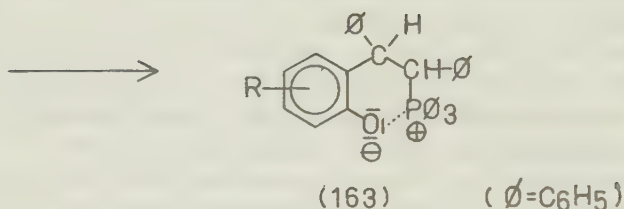
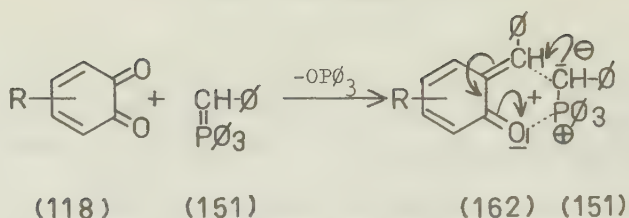
|                          | $\nu$ C=O             |
|--------------------------|-----------------------|
| Benzochinon              | 1640 $\text{cm}^{-1}$ |
| Chloranil                | 1680 $\text{cm}^{-1}$ |
| Tetrachlor-o-benzochinon | 1680 $\text{cm}^{-1}$ |

Zwei sich einander ergänzende Faktoren tragen somit zum nucleophilen Angriff von Diazoalkanen, organisch trisubstituierten Phosphinen und Benzylden-triphenylphosphoran am Sauerstoffatom von (118,1) bei:

- 1.) Die verminderte Elektronendichte am Sauerstoffatom der chinoiden Carbonylfunktion und die hiermit verbundene Abnahme der elektrostatischen Abstoßung gegenüber negativierten Atomgruppierungen und
- 2.) die Zunahme des Doppelbindungscharakters der Carbonylfunktion, die nach der Faustregel Bindungspolarität  $\sim 1/\text{Polarisierbarkeit}$  eine höhere Deformierbarkeit der C=O-Doppelbindung gewährleistet.

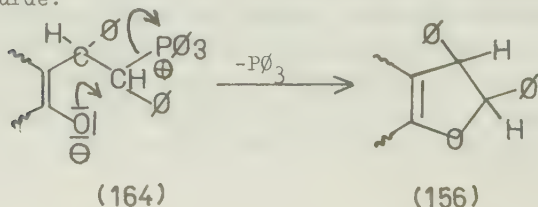
Die treibende Kraft für den Ablauf der 1,6-Additionen an Chloranil sowie der Cycloadditionen an Tetrachlor-o-benzochinonen ist in dem durch die direkt erfolgende Aromatisierung bedingten Energiegewinn zu suchen.

Demzufolge wird die Reaktion von Benzylden-triphenylphosphoran mit den o-Chinonen (118,2) und (118,4) durch einen Primärangriff des nucleophilen Ylides analog zu 3.4.5. unter 1,2- Addition und nachfolgender Triphenylphosphinoxid-Abspaltung eingeleitet. Das somit entstandene 1-Phenyl-methylenchinon-(1,2) <sup>53)</sup> (168) addiert ein weiteres Molekül Benzylden-triphenylphosphoran (151) an seine stark positivierte Exomethylenfunktion unter Bildung des Triphenyl-phosphonium-phenolat-betains (163)

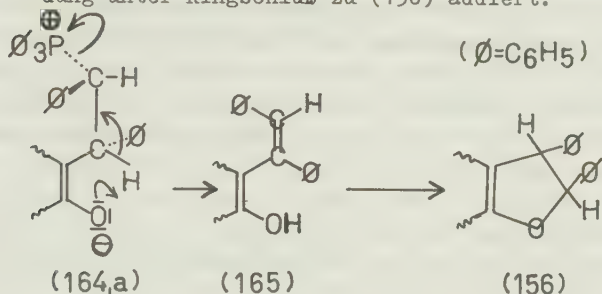


Dem Betain (163), das in dem vereinfachten Strukturbild (164) gezeichnet werden soll, stehen nunmehr für den Übergang ins Benzocumaran (156) mechanistisch zwei verschiedene Wege zur Verfügung.

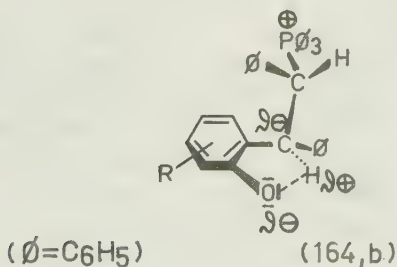
Weg 1: In einer intramolekularen  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion verdrängt das Phenolat-Sauerstoffatom unter Ringschluß den Triphenylphosphonium-Anteil aus dem Betain (164), ähnlich wie es bereits unter 3.4.1. abgehandelt wurde.



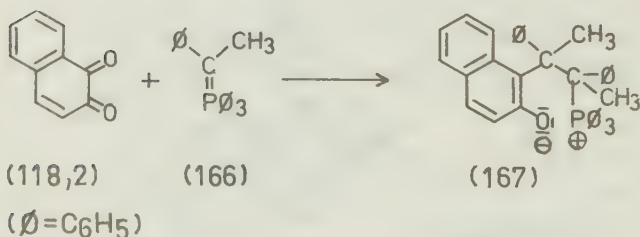
Weg 2: In Anlehnung an den unter 3.2.5. diskutierten Mechanismus führt über die rotationsisomere Form (164,a) eine Eliminierung zum o-Hydroxyaryl-stilben (165), dessen phenolische Hydroxylgruppe sich im Sekundärschritt an die olefinische Doppelbindung unter Ringschluß zu (156) addiert.



Wie in Abschnitt 3.2.5.c) ausführlich erörtert wurde, fordern die am  $\beta$ -Kohlenstoffatom befindlichen Phenylreste für die Eliminierung einen "carbanion-ähnlichen" Übergangszustand <sup>135)</sup>. Unter dieser Voraussetzung ist die Eliminierung auch aus einem nicht coplanaren Übergangszustand (164,b) des Triphenylphosphonium-phenolat-betains (164) heraus möglich.

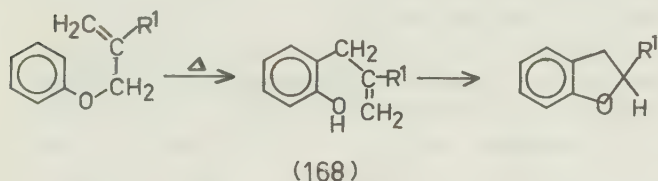


Ob die von (164) ausgehende Folgereaktion zu (156) nach dem Weg 1 oder 2 abläuft, mußte dadurch beweisbar sein, daß unter Anwendung eines  $\alpha,\alpha$ -disubstituierten Alkyliden-triphenylphosphorans (166) ein Triphenylphosphonium-phenolat-betain (167) entstehen mußte, welches zwar über den Weg 1 zu einen Benzocumaran hätte ringschließen können, der Weg 2 in Ermangelung eines zur Eliminierung befähigten aktivierten Protons jedoch ausgeschlossen war. Tatsächlich kam es bei der Umsetzung von o-Naphthochinon (118,2) mit dem  $\alpha$ -Methyl-benzyliden-triphenylphosphoran (166) zur Abscheidung eines nicht kristallisierbaren, hochviskosen Öles, dessen Infrarot-Spektrum die Phosphor-Kohlenstoff-Schwingungen bei  $\nu = 1440 \text{ cm}^{-1}, 1115 \text{ cm}^{-1}$  und  $1000 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine C-O-Valenzschwingung bei  $\nu = 1210 \text{ cm}^{-1}$  zeigte und auch bei thermisch forcierten Bedingungen (z.B. in siedendem Toluol oder Xylol) sowie bei Anwendung polarer und gut lösender Solvenzien (z.B. siedendes Äthanol oder Acetonitril) nicht zu einer Triphenylphosphin-Abspaltung zu bewegen war. Die bisher stets beobachtete Reihenfolge von Wittig-Reaktion und Michael-Addition, die Löslichkeitseigenschaften und das Infrarotspektrum sprechen mit hoher Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen des Triphenylphosphonium-phenolat-betains (167).



Mit dem als Endprodukt entstehenden äußerst stabilen Betain (167) konnte somit bewiesen werden, daß die zum Cumaran-System (156) führenden Sekundärreaktionen auf dem Weg 2 erfolgen.

Die spontan verlaufende Ringschlußreaktion von (165) zu (156) wird durch einige kürzlich publizierte Untersuchungen gestützt, nach denen o-Allylphenole <sup>146)</sup> und o-Allylthiophenole <sup>147)</sup> sehr rasch cyclisieren, wie an einem von A.S.Shulgin und A.W.Baker <sup>146)</sup> beschriebenen Beispiel gezeigt werden soll.



Die Autoren konnten unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen die Verbindung (168) in Substanz erhalten.

Wie durch die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen in Abschnitt 3.4.2.b) gezeigt werden konnte, sind die beiden Phenylreste der 2,3-Diphenyl-benzocumarane (156) trans-ständig (158). Somit könnte auch an dieser Stelle ein stereospezifischer Ablauf der Michael-Addition von einem Molekül Benzyliden-triphenylphosphoran (151) an das intermediär gebildete 1-Phenyl-methylenchinon-(1,2) (162) vermutet werden. Die Konformationsmöglichkeiten des zu diskutierenden Triphenylphosphonium-phenolat-betains (163)

146) A.S.Shulgin und A.W.Baker, J.org.Chem. 28, 2468 (1963)

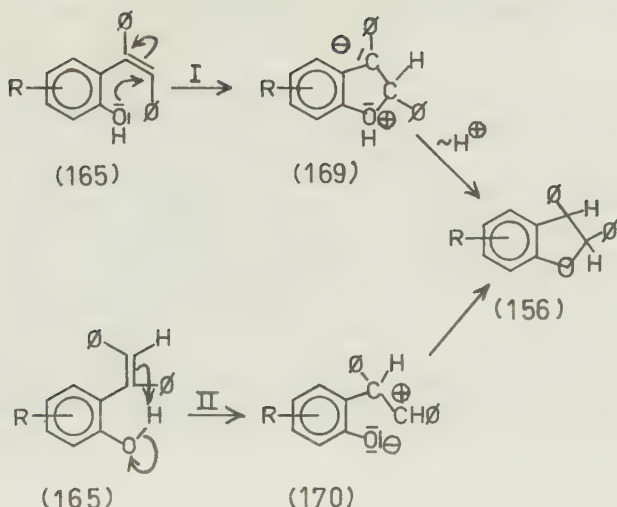
147) H.Kwart und E.R.Evans, J.org.Chem. 31, 43 (1966)

würden sich von den auf Seite 87 und 88 abgebildeten Formen nur dadurch unterscheiden, daß beide Alkoxycarbonyl-Funktionen durch je einen Phenylrest ersetzt sind.

Jedoch ist eine zum Abschnitt 3.2.5.a) analoge Anwendung der stereochemischen Überlegungen an dieser Stelle aus folgenden Gründen sehr unsicher:

- 1.) Wie bereits unter 3.4.2.c) begründet wurde, konnte die Bildung des cis-Konformeren 2,3-Diphenyl-benzocumarans (156,1) nicht ausgeschlossen werden.
- 2.) Das später unter 3.5.1.a) beschriebene 2,3-Diphenyl-4,5-benzo-6-methoxy-cumaran (172) konnte sterisch nicht eindeutig zugeordnet werden.
- 3.) Über den Mechanismus der Cyclisierung von o-Hydroxy-aryl-stilbenen (165) zu 2,3-Diphenylcumaranen (156) und dessen Stereoselektivität liegen noch keine näheren Untersuchungsergebnisse vor. So würde der primäre Angriff des phenolischen Sauerstoffatoms zu einem Carbanion der Struktur (169) führen, welches nach der Protonenwanderung beide räumlich isomeren Formen liefern könnte (Weg I).

Ebenfalls dürfte die mit größerer Wahrscheinlichkeit stattfindende primäre Addition des phenolischen Protons an die aktivierte Doppelbindung des Stilbylrestes eine Isomerisierung nach sich ziehen, weil intermediär das Carbonium-Ion (170) gebildet würde (Weg II).



### 3.5. Reaktionen des Benzyliden-triphenylphosphorans mit p-Chinonen

#### 3.5.1. Die Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit 2-Methoxy-naphthochinon-(1,4)

##### a) Die Darstellung des 2,3-Diphenyl-4,5-benzo-6-methoxy-cumarans

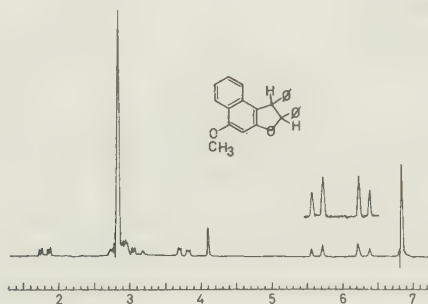
Wegen seines eigentümlichen Verhaltens, trotz p-chinoider Struktur als "potenzielles o-Chinon" mit dem 'Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran (118,a) zu reagieren (vgl. Abschnitt 3.3.), wurde das 2-Methoxy-naphthochinon-(1,4) (138) auch mit dem Benzyliden-triphenylphosphoran



b) Strukturbeweis durch spektroskopische  
Hilfsmittel

Eine Konstitutionsaufklärung des Cumarans (172) bereitete durch die unter 3.4.2.b) gesammelten spektroskopischen Daten keine größeren Schwierigkeiten.

Das Infrarot-Spektrum der in KBr gepreßten Substanz (172) zeigt erwartungsgemäß vier C-O-Valenzschwingungen bei  $\nu = 980 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1010 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1220 \text{ cm}^{-1}$  und  $1240 \text{ cm}^{-1}$ , die jeweils von den beiden im Molekül vorhandenen O-Alkyl- und O-Aryl-Bindungen herrühren (vgl. 3.4.2.b). Am deutlichsten gibt sich die Struktur des 2,3-Diphenyl-4,5-benzo-6-methoxy-cumarans (172) durch das in Deuteriochloroform mit TMS als inneren Standart aufgenommene Kernresonanzspektrum zu erkennen.



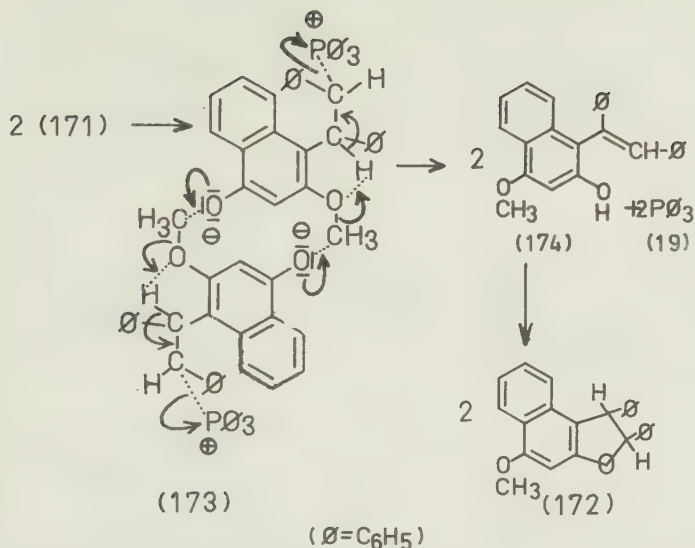
NMR-Spektrum des 2,3-Diphenyl-4,5-benzo-6-methoxy-cumarans (172).

Die drei Protonen der Methoxygruppierung bilden ein Singulett bei  $6,84 \tau$ , während die vierzehn aromatischen Protonen in drei Signalgruppen aufgespalten um  $1,8 \tau$ ,  $2,72 \tau$  und  $3,75 \tau$  zentriert erscheinen. Das restliche in 7-Stellung befindliche und von zwei mesomer elektronendrückenden

den Gruppierungen umgebenen aromatische Proton absorbiert sehr stark nach höherem Feld verschoben als Singulett bei 4,1 $\tau$ . Je ein Dublett um 6,3 $\tau$  und 5,63 $\tau$  liefern die beiden tertiär gebundenen Protonen des heterocyclischen Molekülanteils mit einer Kopplungskonstanten von 9 Hz. Da - wie bereits unter 3.4.2.b) erwähnt- für eine trans-Kopplung Werte um 6 Hz und für die cis-Kopplung Werte um 11 Hz charakteristisch sind <sup>144)</sup>, kann hinsichtlich der Konfiguration der Verbindung (172) keine eindeutige Zuordnung getroffen werden.

### c) Der Reaktionsmechanismus

Die Wittig-Reaktion eines Moleküls Benzyliden-triphenylphosphoran mit 2-Methoxynaphthochinon-(1,4) sowie die sich anschließende Michael-Addition, deren einzelner Ablauf bereits in den Abschnitten 3.1.2., 3.2.5. und 3.3.2. ausführlich beschrieben wurden und auf eine nochmalige Darlegung verzichtet werden soll, führen zu dem Triphenylphosphonium-phenolat-betain (171). Da das zum Triphenylphosphonium-Rest  $\alpha$ -ständige Proton in (171) eine bedeutend geringere Acidität besitzt als es beispielsweise in dem Betain (148) der Fall war, wo die Estercarbonylfunktion für eine starke Aktivierung sorgte, reicht die Basizität des Phenolat-Sauerstoffatoms nicht aus, um analog zu (148) dieses Proton unter Bildung eines entsprechenden 2-(4-Hydroxyaryl)-1,2-diphenyl-äthyliden-triphenylphosphorans abzuspalten <sup>104)</sup> (vgl. Seite 35). Die Bedingung einer vorgelagerten tautomeren Protonenverschiebung für die sich anschließende Eliminierung, wie sie beim Übergang von (143) in (148) gefordert wird, entfällt somit für die Zusammenlagerung zweier Moleküle (171) zum Übergangskomplex (173), was besonders eindrucksvoll durch die thermische Instabilität von (171) bereits gegenüber siedendem Benzol dokumentiert wird.

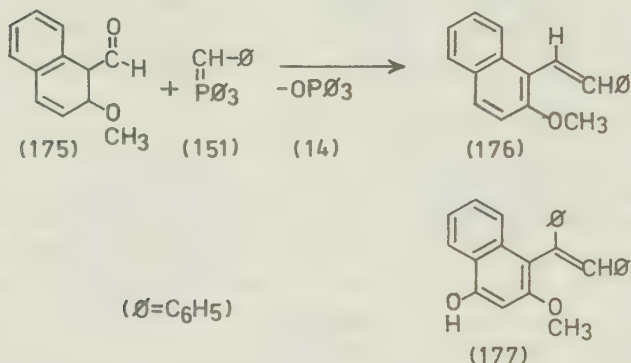


Das durch Methylgruppenverschiebung und Eliminierung gebildete 2-Hydroxy-4-methoxy-naphthylstilben (174) reagiert unter Ringschluß weiter (vgl. 3.4.2.e), indem sich die phenolische Hydroxylgruppe an die aktivierte olefinische Doppelbindung des Stilbyl-Restes intramolekular zu (172) addiert.

In diesem und in dem in Abschnitt 3.3.2. beschriebenen Reaktionsmechanismus wurde die zunächst unbegründete Annahme getroffen, daß sich die Methylgruppen-Wanderung nur im Zusammenwirken mit der  $\beta$ -Eliminierung des Triphenylphosphins vollzieht. Zwar konnte durch die Hydrolyse des Phosphorans (143) gesichert werden, daß jene Verschiebung nicht vor der Bildung von (143) bzw. des Betains (148) und somit nicht vor dem Eliminierungsprozeß stattfand, jedoch mußte noch die Möglichkeit einer durchgreifenden Methylgruppenwanderung nach der Triphenylphosphin-Abspaltung

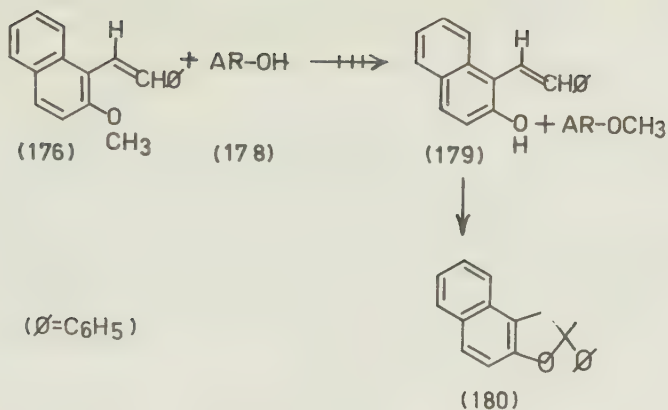
tung ausgeschlossen werden, um den Synchronablauf über die Stoßkomplexe (149) bzw. (173) zu sichern.

Zu diesem Zweck wurde durch Umsetzung von Benzyliden-tri-phenylphosphoran (151) mit 2-Methoxynaphthaldehyd (175) das 2-Methoxy-5,6-benzo-stilben (176) synthetisiert.



Sollte nun die Methylgruppen-Umlagerung in den beiden zu diskutierenden Mechanismen nach vollzogener Eliminierung über ein intermediär entstehendes Produkt (177) stattfinden, so müßte auch (176) unter der Einwirkung von Phenol oder von  $\beta$ -Naphthol in einer als "Umätherung" zu bezeichnenden Reaktion seine Äther-Methylgruppe auf das vorhandene Phenol (178) übertragen und über (179) zum Cumaran (180) cyclisieren.

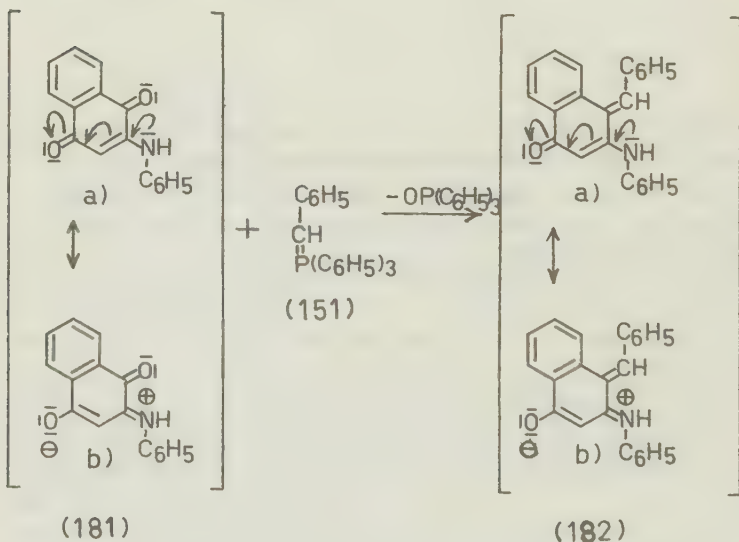
Eine solche Umsetzung konnte sowohl in sauren wie in alkalischen Reaktionsgemischen nicht beobachtet werden.



Durch das Ausschließen einer vor oder nach der Eliminierung stattfindenden Methylgruppenverschiebung kann der Ablauf der Reaktionen 3.5.1. und 3.3. über den jeweils formulierten Synchronmechanismus bzw. den Übergangskomplex (149) und (173) als gesichert gelten.

3.5.2. Die Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit 2-Anilino-naphthochinon-(1,4)

Bringt man eine äquimolekulare Menge von Benzyliden-triphenylphosphoran (151) und 2-Anilino-naphthochinon-(1,4) (181) in siedendem Benzol unter Einhaltung einer kurzen Reaktionsdauer zur Umsetzung, so kann aus dem entstandenen Stoffgemisch durch fraktionierte Kristallisation das verhältnismäßig stabile, tiefrot gefärbte 2-Anilino-1-phenyl-methylen-naphthochinon-(1,4) (182) in einer Ausbeute von 20% d.Th. isoliert werden.



Die Stabilität des Methylenchinons ist offenbar auf seine mangelnden chinoiden Eigenschaften zurückzuführen, da die Konjugation der 4-ständigen Carbonylgruppe mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms in Position 2 den Zustand eines vinylogon Zimtsäureanilides schafft, wie es die mesomeren Grenzstrukturen (182,a) und (182,b) verdeutlichen.

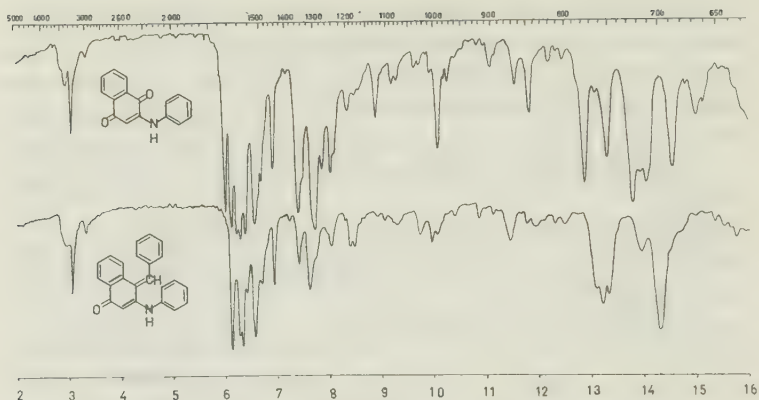
Entsprechend bleibt die Reaktivität des Chinons (181) mit dem Phosphoran (151) auf die unkonjugierte Carbonylgruppe beschränkt.

Mit der Isolierung von (182) konnte zweierlei bewiesen werden:

- 1.) Sämtliche bisher beschriebenen Umsetzungen von Alkyliden-triphenylphosphoranen laufen über ein bisher nur postuliertes Methylenchinon.
- 2.) Die Anilinogruppe bewirkt durch ihren +M-Effekt eine Reaktivitätsverminderung der mit ihr in Konjugation stehenden chinoiden Carbonylgruppe, wodurch die Konstitution des 5,6-Benzo-7-anilino-cumarincarbonsäure-(4)-methylesters (119,3) zusätzlich erhärtet wird.

Die Strukturaufklärung des 2-Anilino-1-phenyl-methylen-naphthochinon-(1,4) wurde mit Hilfe des Infrarot-Spektrums und des Massenspektrums durchgeführt.

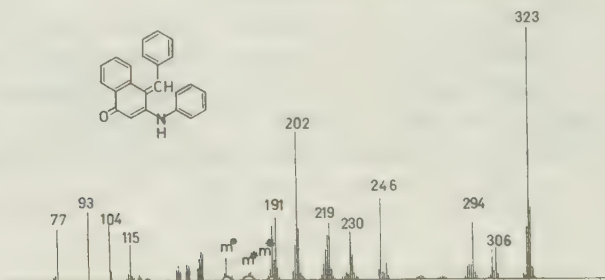
Der Ersatz der mit Stickstoff nicht konjugierten Carbonylgruppe im Chinon durch die Phenylmethylen-Funktion zeigt sich im IR-Spektrum deutlich an dem Verschwinden der Chinon-Carbonyl-Bande bei  $\nu = 1680 \text{ cm}^{-1}$ . Dagegen erscheint die in Mesomerie befindliche Carbonylfunktion unverändert in (181) und in (182) bei  $\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$ .



IR-Spektrum des 2-Anilino-naphthochinons-(1,4) (181) und des 2-Anilino-1-phenyl-methylen-naphthochinons-(1,4) (182)

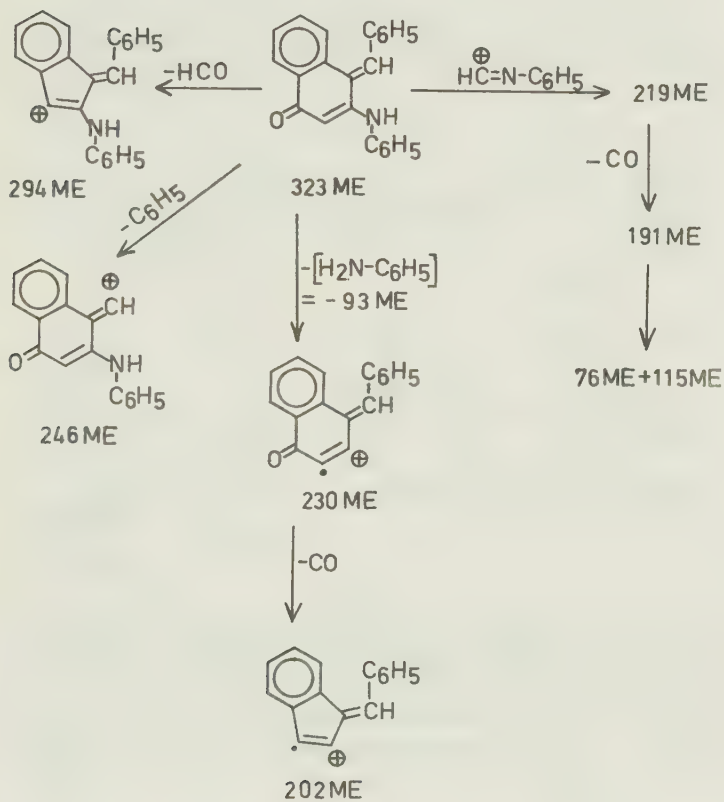
Die C=C-Valenzschwingungen absorbieren infolge der Mesomerie stark nach kleineren Wellenzahlen verschoben bei  $\nu = 1580\text{cm}^{-1}$ .

Besonders reich an Informationen für das Vorliegen der Struktur (182) erwies sich das Massenspektrum, das bei einer Einlaßtemperatur von  $250^\circ\text{C}$  aufgenommen wurde.

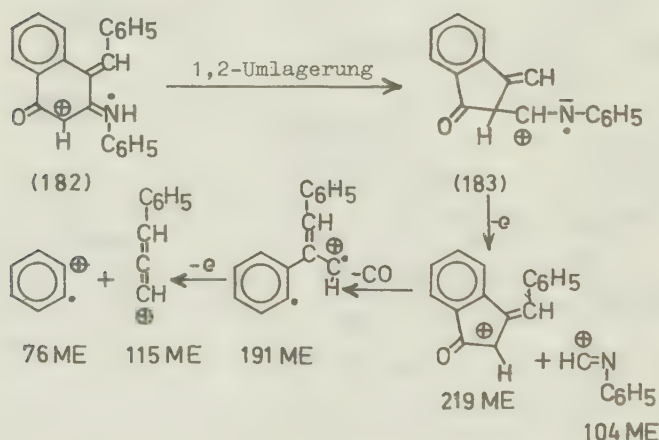


Massenspektrum des 2-Anilino-1-phenyl-methylen-naphthochinons-(1,4) (182)

Die Bruchstückbildung von (182) wird durch das folgende Formelschema übersichtlich dargestellt.



Die im Formelschema nur in Massenzahlen angegebene Zerfallsreihe kommt so zustande, daß nach einer 1,2-Umlagerung von (182) nach (183) das ionogene Bruchstück  $(\text{HC}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)^+$  mit 104 ME unter Entstehung des Fragments 219 ME abgespalten wird. Der sich anschließende Zerfall in Kohlenmonoxid und MZ 191 kann durch den bei 166 ME auftretenden metastabilen Massenpeak bewiesen werden <sup>124</sup>).

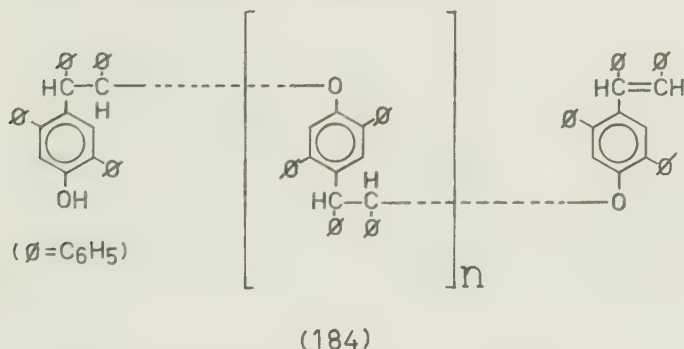


Ebenfalls durch metastabile Massenpeaks gekennzeichnet und somit den Zerfallsmechanismus beweisend, sind die folgenden Fragmentbildungen zu beobachten:

|                                                |   |        | m*     |
|------------------------------------------------|---|--------|--------|
| MZ 230 - CO (MZ 28)                            | → | MZ 202 | 177 ME |
| MZ 323 - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (MZ 77) | → | MZ 246 | 188 ME |
| MZ 323 - H <sub>2</sub> N (MZ 93)              | → | MZ 230 | 164 ME |
|                                                |   |        |        |

### 3.5.3. Die Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit weiteren p-Chinonen

Die Reaktion von Benzyliden-triphenylphosphoran (151) mit einer Vielzahl von p-Chinonen führte zu bisher in ihrer Struktur nicht gesicherten Verbindungen, deren Konstitutionsaufklärung jedoch Ziel weiterer Untersuchungen sein soll. Als Beispiel sei nur kurz die Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit 2,5-Diphenyl-p-benzochinon (89,3) angeführt, die in beträchtlichen Mengen ein oligomeres Polymerisationsprodukt lieferte, dem wahrscheinlich die Struktur (184) zukommt.

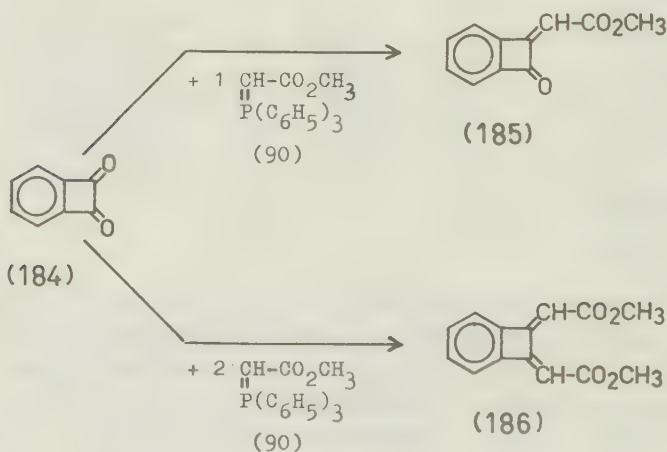


Die Addition der phenolischen Hydroxylfunktion an die olefinische CC-Doppelbindung des Stilbylrestes erfolgt hierbei im Gegensatz zum Übergang von (165) in (156) nicht intra- sondern intermolekular.

4. Die Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit 1,2-Diketonen

4.1. Allgemeines

Über Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit 1,2-Diketonen wurde bislang in der Literatur in sehr geringem Umfang berichtet. So fanden Cava und Pohl <sup>148)</sup>, daß das 3,4-Benzocyclobuten-(3)-dion-(1,2) (184) je nach dem molaren Verhältnis mit vorhandenem Methoxycarbonylmethylentriphenylphosphoran (90) unter Ablauf einer einfachen oder doppelten Wittig-Reaktion zu den Produkten (185) und (186) führt.



148) M.P.Cava und R.J.Pohl, J.Am.Chem.Soc. 82, 5242 (1960)

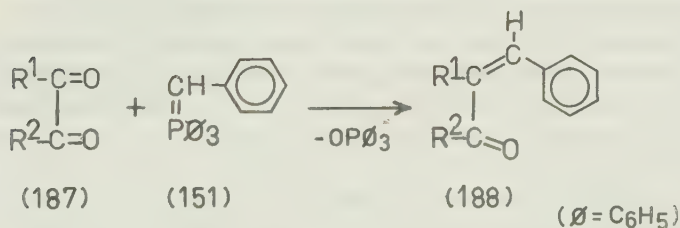
Dagegen entstehen bei Umsetzungen von Bis-Yliden und 1,2-Diketonen nach dem Stattfinden einer Wittig-Reaktion, anschließenden Ringschluß und Triphenylphosphin-Abspaltung Derivate des Cyclopropan<sup>149)</sup>.

Auch die zu (185) analogen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone zeigen gegenüber Alkyliden-triphenylphosphoranen ein sehr unterschiedliches Verhalten, da sowohl Wittig-Reaktionen an der Carbonylfunktion<sup>150)</sup> wie auch Michael-Additionen an der aktivierten C=C-Doppelbindung beobachtet wurden (132) (133).

Im Rahmen dieser Arbeit erschien es nun wichtig, das unterschiedliche Verhalten zwischen o-Chinonen und nicht chinoiden 1,2-Diketonen gegenüber Alkyliden-triphenylphosphoranen festzulegen.

#### 4.2. Reaktionen unter Bildung von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen

Benzil (187,1) und Pyridil (187,2) reagieren auch mit einem Überschuß an Benzyliden-triphenylphosphoran (151) nur mit einem Molekül Ylid unter Bildung des Benzyliden-desoxybenzoins (188,1) und des Benzyliden-desoxypyridoins (188,2).



149) H.J.Bestmann und H.Morper, Angew.Chem. 79, 578 (1967).

150) G.Witschard und C.E.Griffin,  
J.org.Chem. 29, 2335 (1964).

Tabelle 17: Umsetzungen von Benzyliden-triphenylphosphoran (151) mit 1,2-Diketonen (187)

|                                  | Ausbeute (188) |
|----------------------------------|----------------|
| 1.) $R^1, R^2 = C_6H_5$ .....    | 89 %           |
| 2.) $R^1, R^2 = -Pyridyl-$ ..... | 81 %           |

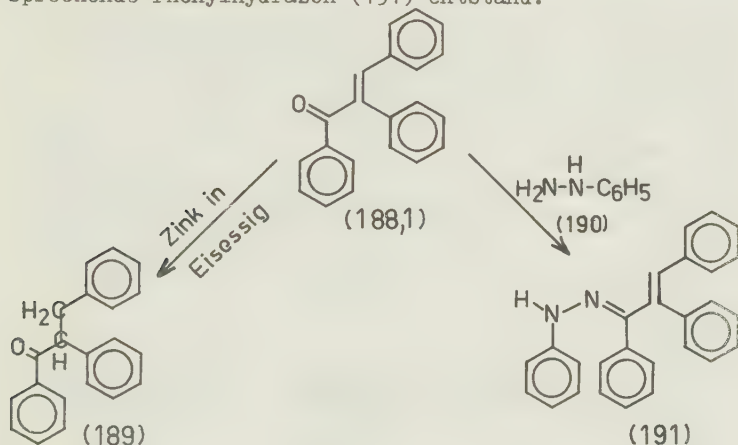
Der Angriff eines weiteren Moleküls Benzyliden-triphenylphosphoran (151) auf die noch freie Carbonylgruppe des  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Ketons (188) konnte trotz langer Reaktionsdauer (bis zu 100 Stunden in siedendem Benzol) nicht festgestellt werden. Wie in der Literatur beschrieben wird, existieren von der Verbindung (188,1) zwei isolierbare Formen, die sich in ihrem Schmelzpunkt und in ihrem chemischen Verhalten deutlich unterscheiden. Das niedriger schmelzende Isomere <sup>151)</sup> wandelt sich beim Belichten oder in Anwesenheit von Spuren an elementarem Jod in die bei 100°C schmelzende Form um <sup>151)</sup>, die auch bei der Reaktion von Benzil (187,1) mit Benzyliden-triphenylphosphoran (151) erhalten wurde. Offenbar handelt es sich bei den beiden Substanzen um Äthylen-Isomere, in deren niedriger schmelzenden Form die beiden Reste  $R^1$  und  $C_6H_5$  cis-ständig sind und die sich im radikalischen Anregungszustand aus ihrer sperrigen Anordnung in die trans-Stellung drehen können. Die trans-Konfiguration des Stilbyl-Restes wirkt jedoch der Annäherung eines weiteren Moleküls Ylid (151) sterisch so stark entgegen, daß etwa die Entstehung des Tetraphenylbutadiens-(1,3) unterbunden wird. Zudem ist die Reaktivität der Carbonylgruppe in (188) durch die Konjugation mit der olefinischen Doppelbindung herabgesetzt.

---

151) H.Stobbe und K.Niedenzu,

Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 3905 und 3908 (1902)

Der Strukturbeweis des Benzyliden-desoxybenzoins (188,1) wurde so durchgeführt, daß die Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig das 1-Benzoyl-1,2-diphenyläthan (189) lieferte und durch Einwirkung von Phenylhydrazin (190) das entsprechende Phenylhydrazon (191) entstand.



Die Schmelzpunkte der Verbindungen (188,1), (189) und (191) stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein. Ferner wurde vom Benzyliden-desoxybenzoins (188,1) eine Vergleichssynthese durchgeführt <sup>152)</sup>, so daß aus den deckungsgleichen IR-Spektren und aus den depressionslosen Mischschmelzpunkten die Richtigkeit der angegebenen Struktur hervorging.

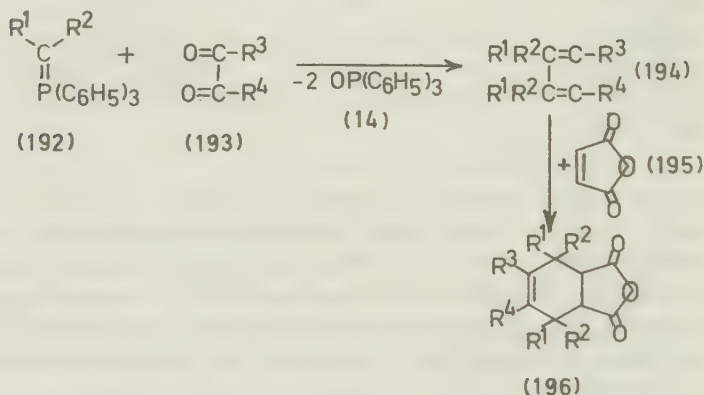
---

152) E.Knoevenagel und R.Weissgerber,  
Ber.dtsch.chem.Ges. 26, 442 (1893).

#### 4.3. Reaktionen unter Bildung von 1,3-Dienen und deren Umsetzungen mit Maleinsäureanhydrid

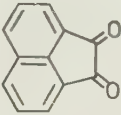
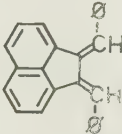
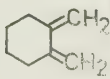
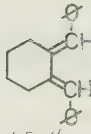
##### 4.3.1. Durchgeführte Umsetzungen

Sieht man von den unter 4.2. behandelten Beispielen ab, so reagieren Alkyliden-triphenylphosphorane (192) mit 1,2-Diketonen (193) im molekularen Verhältnis von 2 : 1, wobei sich jede der beiden Carbonylgruppen des 1,2-Diketons (189) mit je einem Molekül Ylid unter Ablauf einer Wittig-Reaktion umsetzt. Die entstehenden Derivate des Butadiens-(1,3) (194) wurden anschließend mit Maleinsäureanhydrid (195) in das entsprechende Diels-Alder-Addukt (196) übergeführt.



Da 1,2-Diketone allgemein durch oxidative Reaktionen (z.B. Selendioxid-Oxidation) leicht zugänglich sind, können die entsprechenden Diene (194) und die Diels-Alder-Addukte (196) mit dieser Methode in einer sehr geringen Anzahl von Stufen dargestellt werden. Außerdem bedingt das Arbeiten mit Yliden ein alkalisches Reaktionsmilieu, in welchem isomerisierungsfreudige Diene mit exocyclischen Doppelbindungen, z.B. (194,6) stabil sind.

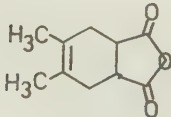
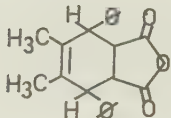
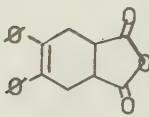
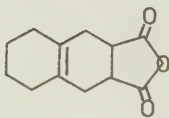
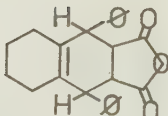
Tabelle 18: Darstellung von 1,3-Dienen (194) aus 1,2-Diketonen (193) und Alkyliden-triphenylphoranen (192)

| Nr | Ylid (192)                  | 1,2-Diketon (193)                                                                  | 1,3-Dien(194)                                                                               |
|----|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. | $R^1, R^2 = H$              | $\begin{array}{c} CH_3 - C=O \\   \\ CH_3 - C=O \end{array}$                       | $\begin{array}{c} CH_3 - C=CH_2 \\   \\ CH_3 - C=CH_2 \end{array} *$                        |
| 2. | $R^1 = H$<br>$R^2 = C_6H_5$ | "                                                                                  | $\begin{array}{c} CH_3 - C=CH\phi \\   \\ CH_3 - C=CH\phi \end{array}$<br>43 %              |
| 3. | $R^1, R^2 = H$              | $\begin{array}{c} \phi - C=O \\   \\ \phi - C=O \end{array}$                       | $\begin{array}{c} \phi - C=CH_2 \\   \\ \phi - C=CH_2 \end{array}$<br>40 %                  |
| 4. | $R^1, R^2 = H$              |   | polymeres Produkt 153)                                                                      |
| 5. | $R^1 = H$<br>$R^2 = C_6H_5$ | "                                                                                  | <br>22 %   |
| 6. | $R^1, R^2 = H$              |  |           |
| 7. | $R^1 = H$<br>$R^2 = C_6H_5$ | "                                                                                  | <br>55 % |

( $\phi = C_6H_5$ )

153) N.Cambell und R.S.Gow,  
J.Chem.Soc.(London) 1949, 1555.

Tabelle 19: Diels-Alder-Reaktionen der dargestellten  
1,3-Diene (194) mit Maleinsäureanhydrid (195)

| 1,3-Dien    | Diels-Alder-Addukt (196)                                                           | Ausbeute<br>(196) |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 1.) (194,1) |   | 69 %              |
| 2.) (194,2) |   | 86 %              |
| 3.) (194,3) |   | 88 %              |
| 4.) (194,6) |   | 46 %              |
| 5.) (194,7) |  | 93 %              |

(Ø=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

Die mit einem Stern (\*) markierten flüchtigen Diene (194,1) und (194,6) in Tabelle 18 wurden wegen der damit zwangsläufig verbundenen Ausbeuteverluste nicht über eine Kolonne vom Reaktionssolvans fraktioniert abgetrennt, sondern nach der Gesamtdestillation aller flüssigen Bestandteile sofort in der Vorlage mit Maleinsäureanhydrid zu den Tetrahydrophthalsäureanhydriden (196,1) bzw. (196,4) (Tabelle 19) umgesetzt und anschließend identifiziert.

#### 4.3.2. Die Strukturaufklärung der 1,3-Diene und der Tetrahydrophthalsäureanhydride

Da abgesehen vom cyclischen Anhydrid (196,5) sämtliche in Tabelle 18 aufgeführten 1,3-Diene (194) und Säureanhydride (196) (Tabelle 19) bereits in anderen Arbeitskreisen synthetisiert wurden, genügten zum Konstitutionsbeweis die infrarot-spektroskopischen Daten, die im experimentellen Teil beschriebenen analytischen Werte und der Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkten.

Wegen der leichten Zugänglichkeit des 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) (194,1) durch doppelte Dehydratisierung von Pinakol, wurde das cyclische Anhydrid (196,1) in einer Diels-Alder-Reaktion nach Farmer und Warren <sup>154)</sup> zum Vergleich synthetisiert.

Der von Maxim <sup>155)</sup> für das 9,10-Dibenzyliden-acenaphthen (194,5) angegebene Schmelzpunkt von 142°C lag 12° unter dem von uns gefundenen Schmelzpunkt von 154°C, so daß eine Parallelsynthese unumgänglich war. Hierzu wurde in Anlehnung an den Autor aus Benzylchlorid (197) mit Magnesium das Benzylmagnesium-chlorid (198) in absolutem Äther

---

154) E.H.Farmer und F.L.Warren,  
J.Chem.Soc.(London) 1929, 897.

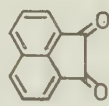
155) N.Maxim,Bull.soc.chim.france 45,1137 (1929).

gewonnen und der Grignard-Komplex sodann mit Acenaphthenchinon (193,5) umgesetzt. Das erhaltene 9,10-Dihydroxy-9,10-dibenzyl-acenaphthen (199) spaltet bereits beim Kochen mit Eisessig zwei Moleküle Wasser ab und liefert in mäßiger Ausbeute eine schlecht kristallisierende, bei 143-144°C schmelzende Substanz, deren Identität mit dem von uns erhaltenen Kohlenwasserstoff (194,5) durch die deckungsgleichen IR-Spektren bewiesen werden konnte.

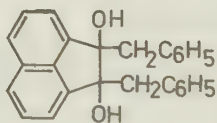


(197)

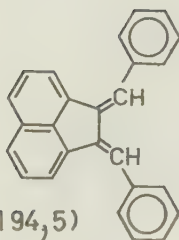
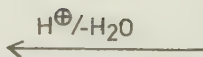
(198)



(193,5)



(199)



(194,5)

5. Umsetzung von Alkoxy-carbonyl-methylen-triphenylphosphoran mit Isatin

Analog zu den 1,2-Diketonen (193) handelt es sich beim Isatin (200) um eine ringförmige  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindung mit nicht-chinoiden Charakter. Im Gegensatz zu den Verbindungen (193) entspricht die in (200) enthaltene -HN-C=O-Gruppierung einer Lactam-Funktion, so daß eine geringe Carbonyllaktivität für die 2-Oxogruppe zu erwarten war. An der in 3-Stellung befindlichen Carbonylfunktion sollte jedoch in glatter Umsetzung eine Wittig-Reaktion mit dem Alkoxy-carbonyl-methylen-triphenylphosphoran (118) stattfinden. Doch blieb die Frage offen, ob sich analog zu den Chinonen eine Michael-Addition eines weiteren Phosphoran-Moleküls nach dem Ablauf der Carbonyl-olefinierung anschließt. Das Experiment zeigte, daß die Reaktion auf der Stufe des 2-Oxo-3-alkoxy-carbonylmethylen-indolins (201) stehen bleibt.

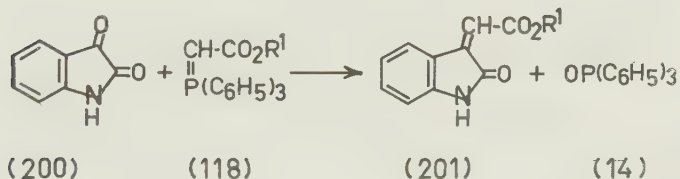


Tabelle 20: Umsetzung von Alkoxy-carbonyl-methylen-triphenylphosphoran (118) mit Isatin (200)

|     |                                     | Ausbeute (201) |
|-----|-------------------------------------|----------------|
| 1.) | $\text{R}^1 = \text{CH}_3$          | 60 %           |
| 2.) | $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ | 74 %           |

Auch hier gelang die Absättigung der aktivierten semicyclischen Doppelbindung mit Wasserstoff durch eine Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig, wobei die Ester der Oxindol-3-essigsäure (202) erhalten werden konnten.

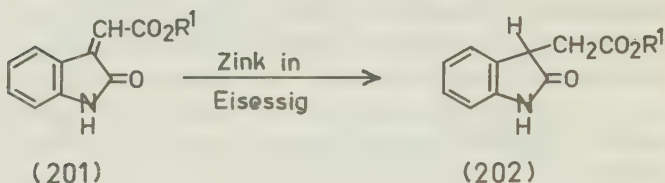


Tabelle 21: Darstellung der Oxindol-3-essigsäureester (202)

|                          | Ausbeute (202) |
|--------------------------|----------------|
| 1.) $R^1 = CH_3$ .....   | 78 %           |
| 2.) $R^1 = C_2H_5$ ..... | 75 %           |

Der in der Literatur <sup>156)</sup> angegebene Schmelzpunkt des Oxindol-3-essigsäureäthylesters (202,2) stimmte mit dem Schmelzpunkt der oben synthetisierten Verbindung überein.

---

156) L.Horner, Liebigs Ann.Chem. 548, 117 (1941).

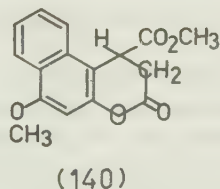
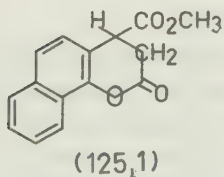
## 6. Zusammenfassende Betrachtung identischer Protonenresonanzspektren

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine große Anzahl von Verbindungen synthetisiert, welche als übereinstimmendes Merkmal eine  $\text{CH-CH}_2$ -Gruppierung enthalten. Bei Betrachtung der Protonenresonanzsignale der diese Gruppierung enthaltenden Substanzen lassen sich die zugehörigen NMR-Spektren nach drei verschiedenen Spektraltypen klassifizieren:

1. Spektren vom ABX - Typ,
2. Spektren vom  $A_2B$  - Typ und
3. Spektren mit normaler Aufspaltung.

### 6.1. Spektren vom ABX - Typ

L.E.Erickson <sup>116)</sup> konnte in ausgedehnten Untersuchungen ermitteln, daß monosubstituierte Bernsteinsäuren, deren Ester, Anhydride und Salze Kernresonanzspektren vom ABX-Typ liefern. Dieser Befund konnte in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Zudem wurde gefunden, daß auch die 3,4-Dihydro-cumarincarbonsäure-(4)-alkylester (125,1) und (140) dem ABX-Typ angehören.

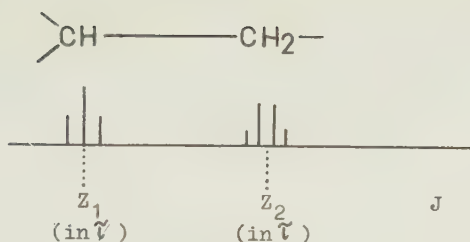


Da der Werdegang dieser NMR-Spektren bereits im Abschnitt 3.2.3. an den o-Hydroxyphenyl-bernsteinsäuren (127,1) und (127,2) ausführlich dargelegt wurde, sind im folgenden nur die spektroskopischen Daten der jene Gruppierung enthaltenden Verbindungen angegeben.

|                   | $\text{>CH} \text{-----} \text{CH}_2 \text{--}$ |                       |
|-------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|
|                   |                                                 |                       |
| Verbindung<br>Nr. | $Z_1$<br>(in $\tau$ )                           | $Z_2$<br>(in $\tau$ ) |
| (101,1)           | 6,11                                            | 7,25                  |
| (101,3)           | 5,70                                            | 7,15                  |
| (111)             | 5,91                                            | 7,06                  |
| (125,1)           | 5,90                                            | 6,90                  |
| (127,1)           | 5,22                                            | 7,15                  |
| (127,2)           | 5,37                                            | 6,97                  |
| (140)             | 5,63                                            | 6,99                  |
| (145)             | 4,65                                            | 6,70                  |
| (146)             | 4,80                                            | 6,75                  |
| (189)             | 5,25                                            | 6,75                  |

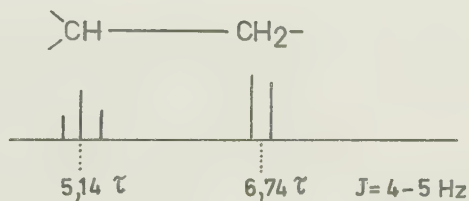
## 6.2. Spektren vom $A_2B$ - Typ

Einige der synthetisierten Bernsteinsäureanhydride sowie die Cumaranon-(2)-essigsäuren-(3) liefern NMR-Spektren vom  $A_2B$ -Typ, wobei die geminale Kopplung aufgehoben ist und nur die viccinale Kopplung zur Geltung kommt. Dabei wird in der Gruppierung  $\text{>CH-CH}_2\text{-}$  das tertiär gebundene Proton regulär von den beiden benachbarten Wasserstoffkernen zum Triplet aufgespalten, während die  $\text{CH}_2$ -Protonen jeweils ein Dublett und somit insgesamt vier Peaks liefern.



| Verbindung<br>Nr. | $Z_1$<br>(in $\tau$ ) | $Z_2$<br>(in $\tau$ ) | $J$   |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-------|
| (102,1)           | 5,35                  | 6,70                  | 9 Hz  |
| (102,2)           | 4,73                  | 6,75                  | 9 Hz  |
| (102,3)           | 5,30                  | 6,70                  | 10 Hz |
| (129,1)           | 5,41                  | 6,68                  | 5 Hz  |
| (129,2)           | 5,65                  | 6,70                  | 6 Hz  |

6.3. Eine Ausnahme bildet aus unerklärlichen Gründen der in seiner Struktur gesicherte 3,4-Dihydro-5,6,7,8-dibenzocumarincarbonsäure-(4)-methylester (125,2), in welchem die  $\text{>CH-CH}_2$ -Gruppierung keine der beiden komplizierten Spektraltypen liefert, sondern regulär aufgespalten in Form eines Triplets und eines Dubletts erscheint.



An dieser Stelle gilt mein Dank Herrn Dr. Geibel, Fräulein Schmidt und Herrn Dr. Kunstmann für die Aufnahme der NMR-, IR- und Massenspektren, sowie Frau Brotanek und Herrn Zankel für die Ausführung der C,H- Analysen.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1. Allgemeine Arbeitsmethodik zur Darstellung von Alkyliden-triphenylphosphoranen

#### 7.1.1. Darstellung der Alkyl-triphenylphosphoniumsalze

Bei der Gewinnung der in dieser Arbeit verwendeten Phosphoniumsalze bringt man Triphenylphosphin entweder direkt (157) (158) oder in einem geeigneten Lösungsmittel (159) mit der flüssigen Halogenverbindung zur Reaktion. Bei der Verwendung leicht flüchtiger Alkylhalogenide ist die Umsetzung vorteilhaft im Autoklaven vorzunehmen. Alkylbromide werden den entsprechenden Alkylchloriden zumeist wegen der rascher und vollständiger verlaufenden Reaktion mit Triphenylphosphin vorgezogen, während man auf die Darstellung der Alkyljodide wegen ihrer thermischen und photolytischen Empfindlichkeit verzichtet. Phosphoniumsalze, aus denen stark basische und somit hochreaktive Alkyliden-triphenylphosphorane erzeugt werden, müssen nach ihrer Gewinnung sorgfältig von festgehaltenem Lösungsmittel oder Kristallwasser durch Trocknen im Vakuum befreit werden.

---

157) A. Michaelis und H.V. Soden,

Liebigs Ann.Chem. 229, 319 (1885)

158) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner,

Liebigs Ann.Chem. 619, 10 (1958)

159) R. Mechoulam und F. Sondheimer, J.Am.Chem.Soc. 80,  
4386 (1957)

Dargestellte Phosphoniumsalze  $[(C_6H_5)_3P-R]^+ X^-$

- |    |                                     |          |      |
|----|-------------------------------------|----------|------|
| 1. | $R = CH_3$                          | $X = Br$ | 3)   |
| 2. | $R = CH_2-C_6H_5$                   | $X = Cl$ | 160) |
| 3. | $R = CH-C_6H_5$                     | $X = Br$ | 161) |
| 4. | $R = \overset{CH_3}{CH_2}-CO_2CH_3$ | $X = Br$ | 6)   |
| 5. | $R = CH_2-CO_2C_2H_5$               | $X = Br$ | 6)   |

### 7.1.2. Darstellung der Alkyliden-triphenylphosphorane

Eine hinreichend starke Base spaltet das zum Phosphoratom  $\alpha$ -ständige acide Proton eines Alkyl-triphenylphosphonium-salzes ab. Während die Basizität einer verdünnten Natronlauge bereits ausreicht, um die mit 4. und 5. oben bezeichneten Phosphoniumsalze in die stabilen Alkoxy-carbonyl-methylen-triphenylphosphorane überzuführen<sup>6)</sup>, mußte zur Darstellung der Ylide aus den Phosphoniumsalzen 1., 2. und 3. die Natriumamid-Methode angewendet werden, welche folgend kurz beschrieben wird.

Zu einer blauen Lösung von Natrium in trockenem flüssigen Ammoniak fügt man katalytische Mengen Eisen-III-nitrat, wobei sich alsbald unter Wasserstoffentwicklung das graue Natriumamid bildet. Nach der Zugabe der äquivalenten Menge des Phosphoniumsalzes wird die Suspension mit einem Magnetührer kräftig gerührt, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erzielen. Nachdem das Ammoniak über ein Quecksilberventil abgedampft ist, wird der Rückstand mit

---

160) K. Friedrich und H.G. Henning, Chem. Ber. 92, 2756 (1959)

161) H. Issler, Dissertation ETH Zürich, 1924

Benzol ausgekocht, vom unlöslichen Natriumhalogenid abgesaugt und das im Filtrat gelöste Ylid ohne vorherige Isolierung mit dem entsprechenden Reaktionspartner zur Umsetzung gebracht.

Alle Arbeiten müssen wegen der Empfindlichkeit der Phosphorane unter Stickstoffschutz und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden. Beide Bedingungen können am günstigsten durch das Experimentieren im Schlenk-Rohr garantiert werden.

## 7.2. Darstellung von 2-(4-Hydroxyphenyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran

10 g Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran <sup>6)</sup> werden in 250 ml Essigester unter Sieden bei aufgesetztem Rückflußkühler gelöst. Zu der heißen Lösung gibt man unter magnetischer Rührung im Verlauf von 15 Minuten portionsweise 3,2 g p-Benzochinon. Die farblose Lösung nimmt anfänglich die gelbe Farbe des Chinonis an, um sich bei weiterer Zugabe von Chinon rasch über orange, rot nach dunkelblau zu verfärben. Nach kurzer Zeit fällt das Phosphoran als grau gefärbter Niederschlag aus. Man rührt weitere 30 bis 45 Minuten und läßt dabei auf Raumtemperatur abkühlen. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt und zweimal mit Essigester gewaschen. Die Reinigung erfolgt nach einmaligem Aufkochen mit Aktivkohle durch Umkristallisieren aus Dioxan. Für die Weiterverarbeitung genügt jedoch die Reinheit des Rohproduktes.

Farblose Kristalle vom Smp. = 160°C

Ausbeute : 5,5 - 5,9 g = 73 - 78% d.Th.

Analyse : C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>P. (498)

ber : C 72,26%      H 5,49%

gef : C 73,27%      H 5,38%

Die schlechten Analysendaten sind auf das mehrstündige Trocknen bei 90 - 100°C / 0,01 mm Hg zurückzuführen, um

das Dioxan völlig aus der Substanz zu vertreiben. Die angegebene Temperatur genügt bereits, um die Substanz in geringem Maße zu zersetzen.

Mol. Gew. 502 (osmometr. in Dimethylformamid)

IR-Spektrum (Nujol) : 3400-3100  $\text{cm}^{-1}$  (OH) ;  
 1740  $\text{cm}^{-1}$  (C=O, isoliert);  
 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=O, konjugiert);  
 1440  $\text{cm}^{-1}$ , 1110  $\text{cm}^{-1}$ , 1010  $\text{cm}^{-1}$  (C-P).

Massenspektrum : 262, 261, 236, 235, 208,  
 205, 185, 184, 183, 177,  
 149, 118, 108, 107, 77,  
 59.

### 7.3. Darstellung von 2-(2,3,5,6-Tetrachlor-4-hydroxyphenyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran

10 g Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran werden in ca. 200 ml Benzol unter magnetischer Rührung und schwachem Erwärmen gelöst. Hierzu tropft man eine heiße filtrierte Lösung von 5 g Chloranil in 200 ml Benzol. Augenblicklich entsteht eine tiefblau gefärbte flüssige Phase, aus der sich nach weiterem Rühren nach ca. 10 Minuten durch zunehmende Trübung die Ausfällung des Phosphorans zu erkennen gibt. Man rührt noch zwei Stunden bei Raumtemperatur, saugt ab und wäscht den farblosen Niederschlag zweimal mit Benzol oder Aceton auf dem Filter aus.

Ausbeute : 9.25 g = 97% d.Th.

Farblose Substanz, Smp : 139°

Die Verbindung war nicht umkristallisierbar; auf die Analyse mußte verzichtet werden.

IR-Spektrum (KBr): 3400  $\text{cm}^{-1}$  ( OH ); 1740  $\text{cm}^{-1}$  (C=O, isoliert);  
 1620  $\text{cm}^{-1}$  (C=O, konjugiert);  
 1440  $\text{cm}^{-1}$ , 1110  $\text{cm}^{-1}$ , 1000  $\text{cm}^{-1}$  (C-P).

7.4. Darstellung von 2-(2,5-Diphenyl-4-hydroxyphenyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran

10,5 g Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran werden in 150 ml 60° warmen Benzol unter magnetischer Rührung gelöst. Hierzu fügt man auf einmal 4 g 2,5-Diphenylbenzocchinon-(1,4) [dargestellt nach P.R.Shildneck und R.Adams <sup>162)</sup>]. Augenblicklich nach Zugabe des Chinons bildet sich eine dunkel gefärbte Lösung. Nach Erreichen eines dunkelgrünen Farbtons ( ca. 5 Minuten ) beginnt die Abscheidung einer farblosen Substanz. Man rührt weitere zwei Stunden, saugt sodann die kristalline Substanz ab und wäscht sie mehrmals mit Benzol aus.

Ausbeute : 6,8 g = 68% d.Th.

Farblose Kristalle, Smp: 233°.

Die Reinigung zur Analyse erfolgte durch Lösen in wenig warmen Pyridin und Ausfällen der Verbindung mit Methanol Äther.

Analyse :  $C_{42}H_{35}O_5P$  ( 670,75 )

ber.: C 77,50% H 5,43%

gef.: C 77,27% H 5,51%

IR-Spektrum (KBr) : 3400 - 2800  $cm^{-1}$  (OH); 1725  $cm^{-1}$   
(C=O, isoliert);  
1600  $cm^{-1}$  (C=O, konjugiert);  
1440  $cm^{-1}$ , 1105  $cm^{-1}$  und 1002  $cm^{-1}$  (C-P).

---

162) P.R. Shildneck und R.Adams, J.Am.Chem.Soc. 532375(1931)

7.5. Darstellung von 2-(4-Hydroxy-2-methoxynaphthyl)-  
1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphos-  
phoran

14,5 g Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran werden in einem 250 ml Rundkolben in 100 ml Benzol unter Erwärmen gelöst und 4 g 2-Methoxynaphthochinon-(1,4) [ dargestellt nach L. Fieser und E.L. Martin <sup>163)</sup> ] zugegeben. Man hält das Reaktionsgemisch unter Rühren 5 Stunden im Wasserbad auf einer Temperatur von 70°C ( die Verwendung eines Heizpilzes kann nicht empfohlen werden, da sich das abscheidende Phosphoran an den überhitzten Glaswänden teilweise zersetzt). Man läßt abkühlen und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Das farblose bis hellgelbe Kristallpulver wird abgesaugt und 3-4 mal mit Benzol gewaschen.

Ausbeute : 9,0 g = 73% d.Th.

Farblose bis hellgelbe Kristalle, Smp: 184-185° (Zs).

Die Substanz ist in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, in heißem Pyridin mäßig löslich unter teilweiser Zersetzung. Eine Reinigung durch Umkristallisieren war nicht möglich.

Analyse des Rohproduktes:  $C_{35}H_{31}O_6P$  ( 578,63)

ber.: C 72,65%    H 5,41%

gef.: C 72,15%    H 6,36%

IR-Spektrum (KBr) : 3500-2500  $cm^{-1}$  (OH);

1725  $cm^{-1}$  (C=O, isoliert);

1615 und 1585  $cm^{-1}$  (C=O, konjugiert);

1435  $cm^{-1}$ , 1104  $cm^{-1}$  und 1000  $cm^{-1}$  (C-P).

---

163) L. Fieser und E.L. Martin

Org. Syntheses, Coll.Vol. 3 , 465 (1962)

7.6. Darstellung der 4-Hydroxyphenyl-bernsteinsäure

7.6.1. Durch Hydrolyse von 2-(4-Hydroxyphenyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran

Man löst 20 g 2-(4-Hydroxyphenyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran unter Erwärmen in 150-200 ml Pyridin in einem 1 ltr-Rundkolben, fügt zu dieser Lösung 100 ml einer 2n Natronlauge und verdünnt, falls notwendig, mit destilliertem Wasser solange, bis keine Zweiphasenbildung mehr beobachtbar ist. Die homogene Lösung wird acht Stunden zum Rückfluß erhitzt. Am Rotationsverdampfer engt man bis zum trockenen Rückstand ein, nimmt diesen mit destilliertem Wasser auf, erwärmt kurz und läßt wieder abkühlen. Nun filtriert man vom abgeschiedenen Triphenylphosphinoxid ( 12 g = 98% d.Th.) ab, schüttelt das Filtrat einmal mit Benzol aus und bringt die wäßrig-alkalische Lösung mit halbkonzentrierter Schwefelsäure auf pH 2-3. In einem Extraktor nach Kutscher und Steudel wird 16 Stunden mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase über wasserfreiem Natriumsulfat wird der Äther vertrieben und die zurückbleibende Carbonsäure aus Essigester nach Behandeln mit Tierkohle umkristallisiert.

Ausbeute : 7,6 g = 90,4% d.Th.

Farblose Kristalle, Smp.: 161-162° (Lit.<sup>115)</sup> Smp.: 158,5 - 159,5°)

|         |   |                   |           |
|---------|---|-------------------|-----------|
| Analyse | : | $C_{10}H_{10}O_5$ | ( 210,2 ) |
|         |   | ber.: 57,18%      | H 4,81%   |
|         |   | gef.: 56,82%      | H 4,94%   |

7.6.2. Durch Parallelsynthese nach A. Chrzaszczewska<sup>115)</sup>

a) Darstellung von 4-Hydroxybenzyliden-malonsäure-diäthylester<sup>115)</sup>.

47 g 4-Hydroxybenzaldehyd werden unter Erwärmen in 62 g Malonester gelöst. Zu der Lösung gibt man 1,5 g Piperidin und erwärmt das Reaktionsgemisch über drei Stunden auf 70-80°C. Nach dem Abkühlen läßt man über Nacht stehen und saugt den Kristallbrei ab. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Benzol nach Behandeln mit Tierkohle.

Ausbeute : 79 g = 78% d.Th.

Smp.: 93°C (Lit.<sup>115)</sup>: Smp.: 93°C)

b) Synthese der 4-Hydroxyphenyl-bernsteinsäure<sup>115)</sup>.

12 g 4-Hydroxybenzyliden-malonester werden in Alkohol gelöst und mit 6,3 g Kaliumcyanid in 20 ml Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen. Man erwärmt sodann noch vier Stunden auf 60°C. Das Reaktionsgemisch wird mit einem Überschuß an 2n Natronlauge versetzt und acht Stunden im Abzug (NH<sub>3</sub>!) zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit konz. Schwefelsäure vorsichtig angesäuert (Achtung: Blausäure-Entwicklung!) und nach Erreichen eines pH 2 mit Äther in einer Apparatur nach Kutscher und Steudel über Nacht extrahiert. Die über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete ätherische Phase wird eingedampft und der Rückstand aus einem Gemisch von Essigester/Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute : 5,2 g = 54% d.Th.

Smp.: 161°C (Lit.<sup>115)</sup>: 158,5 - 159,5°C)

Misch-Smp.: mit 7.6.1. : 161°C

IR-Spektrum (KBr): 3400-2400 cm<sup>-1</sup>, 960-890 cm<sup>-1</sup> (OH);  
1700 cm<sup>-1</sup> (C=O); 1250 cm<sup>-1</sup> und 1180 cm<sup>-1</sup>  
(C-O); 825 cm<sup>-1</sup> (p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

NMR-Spektrum : Aufgenommen in Hexadeutero-aceton mit TMS  
als inneren Standart.

Konz.: 82 mg / 0,4 ml

Temp.: 23°C

|                          |             |         |             |
|--------------------------|-------------|---------|-------------|
| $p\text{-C}_6\text{H}_4$ | ( AB -Typ)  | 4 Peaks | 3,15 $\tau$ |
| $\text{>CH}$             | ( ABX -Typ) | 4 "     | 6,11 $\tau$ |
| $\text{-CH}_2$           |             | 8 "     | 7,25 $\tau$ |

7.7. Darstellung der 2,3,5,6-Tetrachlor-4-hydroxyphenyl-bernsteinsäure

25 g 2-(2,3,5,6-Tetrachlor-4-hydroxyphenyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran werden in 200 ml Pyridin unter Erwärmen gelöst und sodann ein Gemisch von 1400 ml destilliertem Wasser und 60 ml 2n Natronlauge zugefügt. Man erhitzt 12 Stunden am Rückflußkühler, engt anschließend bis zum trockenen Rückstand ein und versetzt mit 600 ml destilliertem Wasser. Das unlösliche Triphenylphosphinoxid ( 11 g = 100% d.Th.) wird abgesaugt und die alkalisch-wässrige Lösung vorsichtig mit konz. Schwefelsäure unter Kühlen und Rühren auf pH 2 gebracht. Man saugt den Niederschlag ab und wäscht die auf dem Filter befindliche Carbonsäure dreimal mit destilliertem Wasser. Die Substanz kann nach dem Trocknen auf einem Tonteller zur weiteren Reinigung aus wenig Methanol umkristallisiert werden.

Ausbeute : 9,5 g = 68% d.Th.

Farblose Kristalle, Smp.: 234-238°C.

|         |                                                |            |
|---------|------------------------------------------------|------------|
| Analyse | $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_5$ | ( 348,00 ) |
|         | ber.: C 34,51%                                 | H 1,74%    |
|         | gef.: C 34,90%                                 | H 2,00%    |

IR-Spektrum (KBr) : 3400-2500  $\text{cm}^{-1}$  und 950-900  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  
1720  $\text{cm}^{-1}$  und 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

7.8. Darstellung der 5'-Hydroxy-1,1';4',1''-terphenyl-2'-bernsteinsäure

4 g 2-(2,5-Diphenyl-4-hydroxyphenyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran werden in 50 ml Pyridin suspendiert. Nach zufügen von 20 ml 2n Natronlauge verdünnt man solange mit Wasser, bis keine Zweiphasenbildung mehr beobachtbar ist. Sodann wird über vier Stunden am Heizpilz zum Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, engt bis zum trockenen Rückstand ein und nimmt mit 100 ml warmen Wasser auf. Das Triphenylphosphinoxid wird durch mehrmaliges Ausschütteln der wäßrig-alkalischen Phase mit Benzol im Scheidetrichter entfernt. Sodann bringt man die alkalische Lösung mit 2n Schwefelsäure auf pH 2 und extrahiert die sich abscheidende Carbonsäure mit Äther. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird das Solvens vertrieben. Zur weiteren Reinigung wird die Carbonsäure in siedendem Methyl-äthyl-keton gelöst und das homogene Gemisch heiß durch eine dünne Schicht Tierkohle abgesaugt. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels kocht man den Rückstand in Benzol und filtriert nach dem Erkalten der Suspension die kristalline Substanz ab.

Ausbeute : 2,1 g = 94% d.Th.

Farblose Kristalle, Smp.: 218-222°C (Zs)

|           |                   |            |
|-----------|-------------------|------------|
| Analyse : | $C_{22}H_{18}O_5$ | ( 362,40 ) |
|           | ber.: C 72,91%    | H 5,07%    |
|           | gef.: C 73,32%    | H 5,21%    |

IR-Spektrum (KBr) : 3400-2300  $cm^{-1}$  und 960-830  $cm^{-1}$  (OH);  
1700  $cm^{-1}$  (C=O); 1170  $cm^{-1}$  (C-O).

NMR - Spektrum : Aufgenommen in Hexadeuteroaceton mit TMS  
als inneren Standart.

Konz.: 90 mg / 0,3 ml

Temp.: 22°C

$\delta = -0,3 \tau$  ( breites Signal, 2 H,  $\text{CO}_2\text{H}$  );

$\delta = +1,04 \tau$  ( breites Signal, 1 H, OH);

$\delta = 2,5 \tau$  ( m, 11 H, aromat.H);

$\delta = 3,02 \tau$  ( s, 1 H, aromat.H);

$\delta = 4,7 \tau$  } ABX-Typ [ 4 Signale, 1 H,  $\text{CH}$  ]  
 $\delta = 7,15 \tau$  } [ 8 Signale, 2 H,  $\text{CH}_2$ - ] .

#### 7.9. Darstellung der 2-Methoxy-4-hydroxynaphtyl-bernsteinsäure

17 g 2-(4-Hydroxy-2-methoxy-naphtyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran werden in einer Mischung von 80 ml Pyridin und einer aus 10 g Ätznatron in 400 ml Wasser dargestellten Lösung suspendiert und unter Stickstoffschutts über Nacht am Rückflußkühler erhitzt, wobei eine hellbraune Lösung entsteht. Man verdampft sämtliche Flüssigkeit und nimmt den trockenen Rückstand in 200 ml Wasser auf. Das unlösliche Triphenylphosphinoxid wird abgesaugt und das alkalische Filtrat im Eisbad auf ca. +5° abgekühlt. Unter Beibehaltung der Temperatur bringt man unter Rühren mit 50%iger Schwefelsäure auf einen pH 2-3 überführt die saure wäßrige Lösung möglichst rasch in einen Scheidetrichter und extrahiert die Carbonsäure mehrmals mit Äther. Nach dem Trocknen der gesammelten organischen Phasen über wasserfreiem Natriumsulfat wird das Solvens vertrieben und der hellbraune Rückstand in einem Gemisch von siedendem Essigester/Äthanol (3:1) gelöst. Nach Filtration der heißen Lösung durch eine dünne Schicht Tierkohle engt man bis auf ein geringes Lösungsvolumen ein und fällt die Carbonsäure durch Zugabe von Essigester.

Ausbeute : 8 g = 94% d.Th.

Farblose Kristalle, Smp.: 202-204°C

|         |   |                   |            |
|---------|---|-------------------|------------|
| Analyse | : | $C_{15}H_{14}O_6$ | ( 290,29 ) |
|         |   | ber.: C 62,05%    | H 4,97%    |
|         |   | gef.: C 61,60%    | H 4,82%    |

IR-Spektrum (KBr) : 3600-2400  $cm^{-1}$  (OH); 1700  $cm^{-1}$  (C=O).

#### 7.10. Darstellung der 4-Acetoxyaryl-bernsteinsäureanhydride

Zur Gewinnung der 4-Acetoxyaryl-bernsteinsäureanhydride erhitzt man die 4-Hydroxyarylbernsteinsäuren in einem möglichst klein gehaltenen Reaktionskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler in Acetanhydrid, vertreibt nach beendeter Reaktion das Solvens und kristallisiert den festen Rückstand nach Behandeln mit Tierkohle aus einem geeigneten Lösungsmittel um.

##### 7.10.1. 4-Acetoxyphenyl-bernsteinsäureanhydrid

Ansatz : 8 g 4-Hydroxyphenyl-bernsteinsäure in 60 ml Acetanhydrid.

Reaktionsdauer : 4 Stunden

Reinigung : Kristallisation aus wenig Methyläthylketon

Ausbeute : 8,4 g = 94% d.Th.

Farblose Kristalle, Smp.: 163°C

|         |   |                   |            |
|---------|---|-------------------|------------|
| Analyse | : | $C_{12}H_{10}O_5$ | ( 234,22 ) |
|         |   | ber.: C 61,53%    | H 4,31%    |
|         |   | gef.: C 61,09%    | H 4,71%    |

IR - Spektrum (Nujol) : 1850  $cm^{-1}$ , 1775  $cm^{-1}$  und 1740  $cm^{-1}$  (C=O);  
1220  $cm^{-1}$  und 1200  $cm^{-1}$  (C-O).

NMR - Spektrum : Aufgenommen in Hexadeuteroaceton mit TMS  
als inneren Standart.

Konz.: 60 mg / 0,5 ml

Temp.: 23°C

$\delta$  = 2,75  $\tau$ , AB-Typ ( q, 4 H, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ) ;

$\delta$  = 5,35  $\tau$  [ 3 Peaks, 1 H, -CH<sub>1</sub> } A<sub>2</sub>B Typ ]

$\delta$  = 6,70  $\tau$  [ 4 Peaks, 2 H, -CH<sub>2</sub> }

$\delta$  = 7,80  $\tau$  ( s, 3 H, COCH<sub>3</sub> )

7.10.2. 2,3,5,6-Tetrachlor-4-acetoxyphenyl-bernsteinsäure  
anhydrid

Ansatz : 3,5 g 2,3,5,6-Tetrachlor-4-hydroxyphenylbern-  
steinsäure in 30 ml Acetanhydrid.

Reaktionsdauer : 4 Stunden

Reinigung : Kristallisation aus einem Gemisch von  
1 Teil Chloroform und 6 Teilen Tetra-  
chlorkohlenstoff.

Ausbeute : 3 g = 82% d.Th.

Farblose Substanz, Smp.: 162°

Analyse : C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>5</sub> ( 372,18 )

ber.: C 38,74% H 1,63%

gef.: C 38,35% H 1,93%

IR - Spektrum (KBr) : 1870 cm<sup>-1</sup> und 1770 cm<sup>-1</sup> (C=O);  
1210 cm<sup>-1</sup> und 1180 cm<sup>-1</sup> (C-O);  
712 cm<sup>-1</sup> (C-Cl)

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Deuterochloroform mit TMS  
als inneren Standart.

Konz.: 72 mg / 0,4 ml

Temp.: 23°C

$\delta$  = 4,73  $\tau$  [ 3 Peaks, 1 H, CH<sub>1</sub> } A<sub>2</sub>B- Typ ]

$\delta$  = 6,75  $\tau$  [ 4 Peaks, 2 H, -CH<sub>2</sub> }

$\delta$  = 7,60  $\tau$  ( s, 3 H, COCH<sub>3</sub> )

7.10.3. 5'-Acetoxy-1,1';4'1''-terphenyl-2'-bernsteinsäureanhydrid

Ansatz : 900 mg 5'-Hydroxy-1,1';4'1''-terphenyl-2'-bernsteinsäure.

Reaktionsdauer : 2 Stunden.

Reinigung : Kristallisation aus wenig Benzol.

Ausbeute : 730 mg = 76% d.Th.

Farblose Kristalle, Smp.: 190-191°

Analyse :  $C_{24}H_{18}O_5$  ( 386,42 )  
 ber.: C 74,60% H 4,71%  
 gef.: C 75,04% H 4,86%

IR - Spektrum(KBr) : 1860  $cm^{-1}$ , 1780  $cm^{-1}$ , 1760  $cm^{-1}$  (C=O);  
 1210  $cm^{-1}$  und 1170  $cm^{-1}$  (C-O).

NMR - Spektrum : Aufgenommen in Hexadeutero-dimethylsulfoxid mit TMS als inneren Standart.  
 Konz.: 64 mg / 0,4 ml  
 Temp.: 23°C

$\delta$  = 2,65  $\tau$  ( s, 10 H, 2  $C_6H_5$  );  
 $\delta$  = 2,24  $\tau$  ( s, 1 H, aromat. H);  
 $\delta$  = 2,83  $\tau$  ( s, 1 H, aromat. H);  
 $\delta$  = 5,30  $\tau$  [ t, 1 H,  $\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ -CH_2 \end{array} \} A_2B - \text{Typ}$ ]  
 $\delta$  = 6,70  $\tau$  [ q, 2 H,  $\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ -CH_2 \end{array} \}$   
 $\delta$  = 7,90  $\tau$  ( s, 3 H,  $COCH_3$  ).

7.10.4. 2-Methoxy-4-acetoxynaphthylbernsteinsäureanhydrid

Ansatz : 3 g 2-Methoxy-4-hydroxynaphthylbernsteinsäure  
 in 40 ml Acetanhydrid.

Reaktionsdauer : 3 Stunden

Reinigung : Kristallisation aus einem Gemisch von  
 1 Teil Methyläthylketon und 2 Teilen  
 Benzol.

Ausbeute : 2,4 g = 73% d.Th.

Farblose Kristalle, Smp.: 190-191°

Analyse :  $C_{17}H_{14}O_6$  ( 314,31 )  
 ber.: C 64,96% H 4,50%  
 gef.: C 64,91% H 4,26%

IR - Spektrum (KBr): 1860  $cm^{-1}$  und 1780  $cm^{-1}$  (C=O);  
 1210  $cm^{-1}$  1070  $cm^{-1}$  und 1015  $cm^{-1}$  (C-O).

NMR - Spektrum : Aufgenommen in Hexadeutero-dimethyl-  
 sulfoxid mit TMS als inneren Standard  
 Konz.: 82 mg / 0,4 ml  
 Temp.: 22°C

$\delta$  = 1,7-2,5  $\tau$  ( m, 4 H, aromat. H );  
 $\delta$  = 4,65  $\tau$  [ 4 Peaks , 1 H,  $\begin{smallmatrix} >CH \\ | \\ -CH_2 \end{smallmatrix}$  ]  $A_2B$  - Typ  
 $\delta$  = 6,70  $\tau$  [ 8 Peaks , 2 H,  $-CH_2$  ]  
 $\delta$  = 6,10  $\tau$  ( s, 3 H,  $OCH_3$  );  
 $\delta$  = 7,51  $\tau$  ( s, 3 H,  $COCH_3$  ).

#### 7.11. Darstellung von 2-Methoxy-4-hydroxynaphthylbernsteinsäureanhydrid

1,31 g 2-Methoxy-4-hydroxynaphthylbernsteinsäure werden in einem Reagenzglas rasch auf 210° ( Ölbad ) erhitzt, wobei die Carbonsäure unter Wasserabspaltung schmilzt. Sobald keine Wasserdampfentwicklung mehr in der Schmelze beobachtbar ist ( nach ca. 5 Minuten ), kühlt man ab. Nun wird der erhaltene Schmelzkuchen durch längeres Kochen mit Essigester in Lösung gebracht, das Solvens sodann bis auf 1 ml eingedampft und die Substanz nach Versetzen mit 5 ml Benzol zur Kristallisation angerieben. Zur weiteren Reinigung wird nach Behandeln mit Tierkohle nochmals in der gleichen Weise aus Essigester/Benzol umgefällt.

Ausbeute : 0,8 g = 66% d.Th.  
 Farblose Kristalle, Smp.: 201°.

Analyse :  $C_{15}H_{12}O_5$  ( 272,27 )

ber.: C 66,12% H 4,45%

gef.: C 66,34% H 4,59%

IR - Spektrum (KBr):  $3400\text{ cm}^{-1}$  und  $810-860\text{ cm}^{-1}$  (OH);  
 $1850\text{ cm}^{-1}$  und  $1770\text{ cm}^{-1}$  (C=O).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Hexadeutero-aceton mit  
TMS als inneren Standart.

Konz.: 88 mg / 0,4 ml

Temp.:  $22^{\circ}\text{C}$

$\delta = 0,10$   $\tau$  ( s, 1 H, OH );

$\delta = 1,6 - 2,7$   $\tau$  ( m, 4 H, arom. H );

$\delta = 3,05$   $\tau$  ( s, 1 H, arom. H );

$\delta = 4,80$   $\tau$  [ 4 Peaks, 1 H,  $\text{>CH}$  ]

$\delta = 6,75$   $\tau$  [ 8 Peaks, 2 H,  $-\text{CH}_2$  } ABX - Typ ]

$\delta = 6,10$   $\tau$  ( s, 3 H,  $\text{OCH}_3$  ).

# 7.12. Darstellung von 4-Hydroxyphenylmaleinsäure-di- methylester und von 4-Hydroxyphenyl-fumarsäure- dimethylester

## 7.12.1. 4-Hydroxyphenylmaleinsäuredimethylester

32 g 2-(4-Hydroxyphenyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran werden in Benzol aufgeschlämmt und die Suspension nach Zusatz von 2 g Benzoesäure über Nacht am Rückflußkühler erhitzt, wobei das gesamte Phosphoran in Lösung geht. In der homogenen benzolischen Phase kann das entstandene Triphenylphosphin mit der Tüpfelreaktion nach H.J.Bestmann und H.Schulz <sup>119)</sup> nachgewiesen werden. Nach dem Vertreiben des Benzols nimmt man den trockenen Rückstand in 50 ml siedendem Chloroform auf, saugt durch eine dünne Schicht Tierkohle heiß ab und läßt den Maleinsäure-ester im Eisbad kristallisieren. Nach dem Absaugen und Nachwaschen mit wenig kaltem Chloroform wird das Filtrat zur Gewinnung des 4- Hydroxyphenylfumarsäuredimethylesters auf-

gearbeitet. Der erhaltene 4-Hydroxyphenylmaleinsäure-dimethylester wird zur weiteren Reinigung mehrmals aus Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute : 7,5 g = 49,3% d.Th.

Farblose Kristalle, die beim Versetzen mit 2n Natronlauge eine intensiv gelbe Farbreaktion infolge Phenolatbildung zeigen.

Smp.: 157°C

Analyse :  $C_{12}H_{12}O_5$  ( 236,24 )  
ber.: C 61,00% H 5,13%  
gef.: C 60,57% H 4,96%

IR - Spektrum (KBr) : 3330  $cm^{-1}$  (OH);  
1720  $cm^{-1}$  und 1680  $cm^{-1}$  (C=O);  
1590  $cm^{-1}$  (C=C);  
1205  $cm^{-1}$  und 1188  $cm^{-1}$  (C-O).

NMR- Spektrum : Aufgenommen

a) in Dioxan mit TMS als inneren  
Standart;

Konz.: 82 mg / 0,4 ml

Temp.: 23°C

b) in Trifluoressigsäure ohne inneren  
Standart.

$\delta$  = 2,10  $\tau$  ( s, 1 H, OH )..... nach a)

$\delta$  = 3,05  $\tau$  ( q, 4 H, p- $C_6H_4$ , AB-Typ)..... nach a)

$\delta$  = 3,84  $\tau$  ( s, 1 H, =CH )..... nach a)

$\delta$  = 6,20  $\tau$  ( s, 3 H,  $OCH_3$  )..... nach b)

$\delta$  = 6,50  $\tau$  ( s, 3 H,  $OCH_3$  )..... nach b)

#### 7.12.2. 4-Hydroxyphenylfumarsäuredimethylester

Nach Abtrennen des 4-Hydroxyphenylmaleinsäuredimethylesters wird das Filtrat durch Destillation vom Chloroform befreit, der Rückstand in 40 ml siedendem Benzol gelöst und durch eine dünne Schicht Tierkohle abgesaugt. Beim Ab-

kühlen scheidet sich der 4-Hydroxyphenylfumarsäuredimethylester als fester Niederschlag ab. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man die Verbindung mehrmals aus wenig Benzol um.

Ausbeute : 6 g = 39,5% d.Th.

Blaßgelbe Nadeln, die ebenfalls mit verdünnter Natronlauge eine intensive gelbe Farbreaktion zeigen.

Smp.: 95°C

Analyse :  $C_{12}H_{12}O_5$  ( 236,24 )

ber.: C 61,00% H 5,13%

gef.: C 60,87% H 4,91%

IR - Spektrum (KBr) : 3300  $cm^{-1}$  (OH); 1720  $cm^{-1}$  (C=O);  
1630  $cm^{-1}$  (C=C); 1265  $cm^{-1}$  und  
1230  $cm^{-1}$  (C-O).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Deuteriochloroform  
als inneren Standart.

Konz.: 90 mg / 0,4 ml

Temp.: 22°C

OH, = CH und p- $C_6H_4$  liefern 6 Peaks um 3,1  $\tau$  zentriert.

$\delta$  = 6,19  $\tau$  ( s, 3 H,  $CO_2CH_3$  );

$\nu$  = 6,33  $\tau$  ( s, 3 H,  $CO_2CH_3$  );

#### 7.13. Darstellung von 2,3,5,6-Tetrachlor-4-hydroxyphenyl-fumarsäure-dimethylester

49 g 2-(2,3,5,6-Tetrachlor-4-hydroxyphenyl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran werden in 500 ml Benzol suspendiert und nach Zufügen von 2 g Benzoesäure über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Man filtriert die klare Lösung von den geringen Mengen an flockigem Material heiß ab, engt auf 140 ml ein und bringt den Ester durch Anreiben zur Kristallisation. Man läßt 10 Stunden stehen und saugt ab.

Ausbeute : 18,9 g

Nach langsamen Abdunsten des Filtrates werden weitere 4,7 g des Fumaresters erhalten.

Gesamtausbeute : 23,6 g = 82% d.Th.

Die Reinigung der Substanz erfolgt durch Umkristallisieren aus Benzol nach einmaliger Behandlung mit Tierkohle.

Farblose Kristalle, Smp.: 177-178°C

Analyse :  $C_{12}H_8Cl_4O_5$  ( 374,04 )

ber.: C 38,58% H 2,16%

gef.: C 38,89% H 2,47%

IR - Spektrum (KBr): 3350  $cm^{-1}$  (OH); 1720  $cm^{-1}$  (C=O);  
790  $cm^{-1}$  (=CH); 696  $cm^{-1}$  (C-Cl).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Deuteriochloroform mit

TMS als inneren Standart.

Konz.: Gesättigte Lösung

Temp.: 53°C

$\delta$  = 2,76  $\tau$  ( s, 1 H, =CH );

$\delta$  = 5,00  $\tau$  ( breites Signal, 1 H, OH );

$\delta$  = 6,20  $\tau$  ( s, 3 H,  $CO_2CH_3$  );

$\delta$  = 6,30  $\tau$  ( s, 3 H,  $CO_2CH_3$  ).

#### 7.14. Darstellung von 4-Hydroxyphenylbernsteinsäuredimethylester

4 g des umkristallisierten 4-Hydroxyphenylfumarsäuredimethylesters werden in 120 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst und anschließend rasch zum Sieden erhitzt. Sodann fügt man zur schwach gelben Lösung bei 100-110°C in kleinen Portionen Zinkstaub, bis eine farblose Lösung entstanden ist. Man hält weitere 5 Minuten am Sieden, dekantiert die heiße Essigsäure vom unumgesetzten Zinkstaub in ein Faltenfilter und kocht das Metallpulver weitere zweimal mit Eisessig aus. In den vereinigten Filtraten wird die Essigsäure durch Destillation entfernt und der Rückstand mit 200 ml Wasser versetzt, wobei sich ein farbloses bis gelb gefärbtes Öl abscheidet. Man extrahiert mehrmals mit Äther und trocknet die vereinigten organischen Phasen über wasserfreiem Natriumsulfat.

Nach Vertreiben des Solvens erhält man ein viskoses Öl, das durch Anreiben zur Kristallisation kommt. Eine kleine Menge der erstarrten Substanz wird für nachfolgendes Animpfen aufbewahrt. Sodann wird in 20 ml siedendem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nach dem Abkühlen durch Animpfen zur Kristallisation gebracht. Durch langsames Zutropfen von Petroläther vervollständigt man die Ausfällung. Zur weiteren Reinigung löst man in siedendem Tetrachlorkohlenstoff, saugt heiß durch eine dünne Schicht Tierkohle ab und fällt nach Anreiben zur Kristallisation mit Petroläther.

Ausbeute : 3,8 g = 95% d.Th.

Farblose Substanz, Smp.: 75-76°C

Analyse :  $C_{12}H_{14}O_5$  ( 238,26 )

ber.: C 60,48% H 5,93%

gef.: C 60,51% H 5,85%

IR - Spektrum (KBr) : 3400  $cm^{-1}$  (OH); 1620  $cm^{-1}$  (C=O);  
807  $cm^{-1}$  (p- $C_6H_4$ ).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Deuteriochloroform mit  
TMS als inneren Standart.

Konz.: 90 mg / 0,4 ml

Temp.: 22°C

OH bei 2,9  $\tau$  unter einem Signal der aromatischen Protonen verborgen.

$\delta$  = 3,00  $\tau$  ( 4 Peaks, 4 H, p- $C_6H_4$ , AB-Typ )

$\delta$  = 5,91  $\tau$  [ 4 Peaks, 1 H,  $>CH$  } ABX-Typ ]

$\delta$  = 7,06  $\tau$  [ 8 Peaks, 2 H,  $-CH_2$  }

$\delta$  = 6,29  $\tau$  ( s, 6 H, 2  $CO_2CH_3$  ).

### 7.15. Darstellung der 4-Hydroxyphenylfumarsäure

15 g 4-Hydroxyphenylfumarsäuredimethylester werden mit einer Lösung von 10 g Ätznatron in 200 ml Wasser versetzt und das Reaktionsgemisch nach Zufügen von 50 ml Methanol über Nacht am Rückflußkühler erhitzt. Man engt die alkalische wäßrige Phase auf ein Volumen von 70-100 ml ein, bringt mit 50%iger Schwefelsäure auf einen pH 2-3 und extrahiert in einer Apparatur nach Kutscher und Steudel über 15 Stunden mit Äther. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit wasserfreiem Natriumsulfat wird das Solvens vertrieben und der Rückstand aus Nitromethan unter Behandlung mit Tierkohle umkristallisiert.

Ausbeute : 10 g = 75% d.Th.

Farblose Kristalle, Smp.: 200°C (Zs.).

Analyse :  $C_{10}H_8O_5$  ( 208,20 )  
 ber.: C 57,69% H 3,88%  
 gef.: C 57,45% H 3,87%

IR - Spektrum (KBr): 3600-2400  $cm^{-1}$  (OH); 1700  $cm^{-1}$  (C=O);  
 1610  $cm^{-1}$  (C=C).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Hexadeutero-aceton mit TMS als inneren Standart.  
 Konz.: 64 mg / 0,4 ml  
 Temp.: 22°C

$\delta$  = 0,30  $\tau$  ( s, 3H, OH);

$\delta$  = 2,95  $\tau$  ( 4 Peaks, 4 H, p- $C_6H_4$ , AB-Typ );

$\delta$  = 3,00  $\tau$  ( s, 1 H, =CH ).

### 7.16. Darstellung der 2,3,5,6-Tetrachlor-4-hydroxyphenyl-fumarsäure

4 g 2,3,5,6-Tetrachlor-4-hydroxyphenyl-fumarsäuredimethylester werden zu einer Lösung von 2 g Ätznatron in 40 ml Wasser gegeben und nach Versetzen mit 10 ml Methanol 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Sodann wird das Reaktionsgemisch auf 20 ml eingengt und mit 2n Schwefelsäure auf

pH 2 gebracht. Der sich bildende Niederschlag der Carbon-säure wird abgesaugt und nach dem Waschen mit wenig kaltem Wasser auf einen Tonteller gepreßt. Zur weiteren Reinigung löst man die Substanz in einem siedendem Gemisch von Benzol und wenig Methanol auf, saugt heiß durch eine dünne Schicht Tierkohle ab, engt sodann das Lösungsvolumen bis zur beginnenden Kristallisation ein und fällt die Substanz durch Zugabe von Benzol aus.

Ausbeute : 2,9 g = 78% d.Th.

Farblose Kristalle, Smp.: 308-310°C (Zs)

|         |   |                    |            |
|---------|---|--------------------|------------|
| Analyse | : | $C_{10}H_4O_5Cl_4$ | ( 345,98 ) |
|         |   | ber.: C 34,72%     | H 1,18%    |
|         |   | gef.: C 35,77%     | H 1,19%    |

Die schlechten analytischen Werte sind dadurch zu erklären, daß sich die Verbindung nicht umkristallisieren ließ und die oben beschriebene Umfällung einen nur ungenügenden Reinheitsgrad lieferte.

IR - Spektrum (KBr): 3500  $cm^{-1}$  und 950-870  $cm^{-1}$  (OH);  
1680  $cm^{-1}$  (C=O); 795  $cm^{-1}$  (=CH);  
699  $cm^{-1}$  (CCl).

#### 7.17. Darstellung der 4-Hydroxyphenylmaleinsäure

2,4 g 4-Hydroxyphenylmaleinsäuredimethylester werden mit einer Mischung aus 2 g Ätznatron, 40 ml Wasser und 10 ml Methanol- wie unter 7.16. beschrieben - behandelt. Nach Ansäuern der eingeeengten alkalischen Lösung mit 2n Schwefelsäure auf pH 2 extrahiert man über 14 Stunden in einer Apparatur nach Kutscher und Steudel mit Äther. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird das Solvens vertrieben.

Ausbeute : 1,8 g = 85% d.Th.

Hellgelbes Kristallpulver, Smp.: 204°C

Die Verbindung konnte nicht umkristallisiert werden. Auf eine Analyse mußte somit verzichtet werden.

IR - Spektrum (KBr): 3300 - 2700  $\text{cm}^{-1}$  und 910  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  
 1670  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1570  $\text{cm}^{-1}$  (C=C);  
 833  $\text{cm}^{-1}$  (=CH); 815  $\text{cm}^{-1}$  (p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

7.18. Darstellung von 4-Acetoxyphenylmaleinsäureanhydrid

1,8 g 4-Hydroxyphenylmaleinsäure werden mit 40 ml Acetanhydrid versetzt und 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Sodann vertreibt man das Acetanhydrid und kristallisiert den festen Rückstand aus einem Gemisch von 1 Teil Chloroform und 2 Teilen Tetrachlorkohlenstoff um.

Ausbeute : 1,7 g = 85% d.Th.

Große, farblose glimmerartige Blättchen, Smp.: 143°C

Analyse : C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> ( 232,20 )

ber.: C 62,10% H 3,48%

gef.: C 62,04% H 3,30%

IR - Spektrum (KBr): 1830  $\text{cm}^{-1}$  und 1750  $\text{cm}^{-1}$  (C=O);  
 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=C); 810  $\text{cm}^{-1}$  (p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Dioxan mit TMS als inneren Standart.

Konz.: 78 mg / 0,4 ml

Temp.: 23°C

$\delta$  = 2,50  $\tau$  ( 4 Peaks, 4 H, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, AB-Typ );

$\delta$  = 2,93  $\tau$  ( s, 1 H, =CH );

$\delta$  = 7,75  $\tau$  ( s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ).

7.19. Darstellung von 1-(4-Acetoxyphenyl)-4,5-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure-(1,2)-anhydrid

Zu einer Lösung von 546 mg 4-Acetoxyphenylmaleinsäureanhydrid in 50 ml wasserfreiem Benzol fügt man 1 g 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) und erhitzt das Reaktionsgemisch über drei Stunden am Rückflußkühler. Sodann vertreibt man das Lösungsmittel und kristallisiert den Rückstand in einem Gemisch von 1 Teil Benzol und 6 Teilen Cyclohexan um.

IR - Spektrum (KBr):  $1830\text{ cm}^{-1}$  und  $1750\text{ cm}^{-1}$  (C=O);  
 $810\text{ cm}^{-1}$  (p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Deuterochloroform mit  
 TMS als inneren Standart.

Konz.: 180 mg / 0,4 ml

Temp.: 24°C

$\delta$  = 2,92  $\tau$  ( 4 Peaks, 4 H, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, AB - Typ );

$\delta$  = 6,52  $\tau$  ( 4 Peaks, 1 H,  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}$  );

$\delta$  = 7,50  $\tau$  ( m, 4 H, -CH<sub>2</sub>-C=C-CH<sub>2</sub>- );

$\delta$  = 7,78  $\tau$  ( s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> );

$\delta$  = 8,32  $\tau$  ( s, 6 H, CH<sub>3</sub>-C=C-CH<sub>3</sub> ).

7.20. Darstellung von 7,8-Benzo-cumarincarbonsäure-(4)-methylester

27 g Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran werden in 200 ml Benzol bei 50° unter magnetischer Rührung gelöst. Hierzu gibt man portionsweise 6,5 g o-Naphthochinon und erhitzt nachfolgend noch eine Stunde am Rückflußkühler. Sodann wird das Lösungsmittel vertrieben, der Rückstand in 40 ml Äthanol aufgenommen und die gelben verfilzten Nadeln abgesaugt, Zur weiteren Reinigung kristallisiert man aus Äthanol um.

Ausbeute : 8,4 - 9,5 g = 80 - 90% d.Th.(bezogen auf  
 o-Naphthochinon)

Lange, gelbe Nadeln, Smp.: 166-167°C.

Analyse : C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> ( 254,25 )

ber.: 70,90% H 3,97%

gef.: 70,78% H 4,14%

IR - Spektrum (KBr):  $1720\text{ cm}^{-1}$  (C=O);  $1250$  und  $1215\text{ cm}^{-1}$  (C-O);  
 $759\text{ cm}^{-1}$  ( o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ).

NMR - Spektrum : Aufgenommen in Deuterochloroform  
mit TMS als inneren Standart.  
Konz.: 40 mg / 0,35 ml  
Temp.: 35°C

$\delta$  = 1,5-2,5  $\tau$  ( m, 6 H, arom. H );  
 $\delta$  = 3,06  $\tau$  ( s, 1 H, =CH );  
 $\delta$  = 5,96  $\tau$  ( s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ).

7.21. Darstellung von 7,8-Benzo-cumarincarbonsäure-  
(4)-äthylester

7.21.1. Reaktion von Äthoxycarbonyl-methylen-triphenyl-  
phosphoran mit Naphthochinon-(1,2)

20 g Äthoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran werden mit 4,5 g o-Naphthochinon analog zu 7.20. zur Umsetzung gebracht und aufgearbeitet. Die Verbindung wird aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute : 5,6 g = 73% d.Th. ( bezogen auf o-Naphtho-  
chinon ).

Lange, gelbe Nadeln, Smp.: 148°C (Lit.<sup>130</sup>): Smp.: 145-146°C).

Analyse : C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> ( 268,28 )  
ber.: C 71,62% H 4,52%  
gef.: C 71,62% H 4,36%

7.21.2. Reaktion von  $\alpha$ -Naphthol und Oxalessigsäurediäthyl-  
ester in Trifluoressigsäure <sup>131)</sup>

2,88 g  $\alpha$ -Naphthol werden in einem kleinen Becherglas in 3,8 g Oxalessigsäurediäthylester unter Erwärmen gelöst. Das Gemisch gießt man sodann in 30 ml Trifluoressigsäure ( Abzug und Schutzhandschuhe! ) und erhitzt 3 Stunden am Rückflußkühler. Man läßt abkühlen, gießt die Lösung unter Rühren in 200 ml Wasser und dekantiert vom öligen Rückstand ab. Die viskose Masse wird in siedendem Äthanol gelöst, durch eine dünne Schicht Tierkohle heiß abgesaugt und die

gewünschte Substanz im Filtrat durch Anreiben zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute : 2,5 g = 48% d.Th. (bezogen auf  $\alpha$ -Naphthol)

Lange, gelbe Nadeln, Smp.: 148-149°C  
(Lit.<sup>130</sup>): Smp.: 145-146°C)

Die Identität der beiden unter 7.21.1. und 7.21.2. dargestellten Verbindungen wurde durch die Schmelzpunkte, den depressionslosen Mischschmelzpunkt und die deckungsgleichen Infrarot-Spektren bewiesen.

7.21.1.

Smp.:  
148°C

Misch-Smp.:  
148°C

7.21.2.

Smp.:  
148-149°C

IR - Spektrum (KBr): 1725 cm<sup>-1</sup>(C=O); 1245 cm<sup>-1</sup> und 1230 cm<sup>-1</sup>  
(C-O); 745 cm<sup>-1</sup>(O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 820 cm<sup>-1</sup>  
(1,2,3,4-tetrasubstituierter Aromaten-  
anteil C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>164</sup>).

7.22. Darstellung von 5,6-Benzo-7-anilinocumarincarbon-  
säure-(4)-methylester

Zu einer heißen Lösung von 11 g Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran in 70 ml Benzol fügt man 4 g 4-Anilino-naphthochinon-(1,4)<sup>165</sup>) und anschließend 200 ml Methanol. Sodann erhitzt man unter Beibehaltung der Rührung 1 Stunde am Rückflußkühler, läßt 4 Stunden bei Raumtemperatur stehen und saugt den kristallinen Niederschlag ab. Zur weiteren Reinigung wird aus Nitromethan oder Eisessig umkristallisiert.

---

164) L.J.Belamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Dr. Dietrich-Steinkopf-Verlag, Darmstadt, 2. Auflage, 64 (1966).

165) M.Böniger, Ber.dtsch.Chem.Ges.27, 23 (1894).

Ausbeute : 2,5 g = 46% d.Th.

Ziegelrote Nadeln. Smp.: 255°C

Analyse :  $C_{21}H_{15}O_4N$  ( 345,36 )

ber.: C 73,02% H 4,39%

gef.: C 73,27% H 4.42%

IR - Spektrum (KBr): 3350  $cm^{-1}$  (NH); 1710  $cm^{-1}$  (C=O);  
1590  $cm^{-1}$  (C=C); 1260  $cm^{-1}$  (C-O);  
758  $cm^{-1}$  (o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Hexadeuterodimethyl-  
Sulfoxid mit TMS als inneren Standart.  
Konz.: 42 mg / 0,4 ml  
Temp.: 40°C

$\delta$  = 0,84  $\tau$  ( s, 1 H, NH );

$\delta$  = 1,45-2,90  $\tau$  ( m, 9 H, arom. H );

$\delta$  = 3,13  $\tau$  ( s, 1 H, arom. H );

$\delta$  = 3,63  $\tau$  ( s, 1 H, olefin. H );

$\delta$  = 5,96  $\tau$  ( s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ).

#### 7.23. Darstellung von 5,6,7,8-Dibenzocumarincarbonsäure- (4)-methylester

6,7 g Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran werden unter Erwärmen in 50 ml absolutem Toluol gelöst. Zu der etwa 80° warmen Lösung fügt man 2,1 g 9.10-Phenanthrenchinon. Die sofort stattfindende Umsetzung ist deutlich exotherm, so daß man das Chinon portionsweise zugeben muß, um ein Überschäumen des Reaktionsgemisches zu vermeiden. Man erhitzt über Nacht am Rückflußkühler, vertreibt sodann das Toluol und behandelt den festen Rückstand mit 30-40 ml siedendem Äthanol. Nach dem Erkalten wird der feste Niederschlag abgesaugt, mehrmals aus Eisessig umkristallisiert und anschließend bei 80°/ 16 Torr über Ätznatron getrocknet.

Ausbeute : 2,3-2,4 g = 74-78% d.Th.

Hellgelbe Kristalle, Smp.: 222°C

Analyse :  $C_{19}H_{12}O_4$  ( 304,31 )  
 ber.: C 74,99% H 3,98%  
 gef.: C 74,69% H 4,06%  
 IR - Spektrum (KBr):  $1725\text{ cm}^{-1}$  (C=O);  $1610\text{ cm}^{-1}$  (C=C);  
 $1265\text{ cm}^{-1}$  (C-O);  $761\text{ cm}^{-1}$  (o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).  
 Massenspektrum : 304, 276, 245, 217, 189, 176, 163,  
 154, 124.

7.24. Darstellung von 5,6-Benzo-7-methoxy-cumarincarbonsäure-(4)-methylester

7.24.1. In direkter Reaktion

7 g Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran werden in 50 ml Toluol oder Acetonitril unter Erwärmen gelöst und nach Zugabe von 2 g 2-Methoxy-naphthochinon-(1,4) zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Man vertreibt das Solvens, kocht den Rückstand in 20 ml Methanol auf, saugt die sich in der Kälte gebildeten Kristalle ab und wäscht mit wenig Methanol nach.

Ausbeute in Toluol : 0,8 g = 27% d.Th. } bezogen auf Ylid.  
 Ausbeute in Acetonitril: 0,7 g = 23,5% d.Th. }

7.24.2. Durch säurekatalysierten Hofmann-Abbau

4 g des nach 7.5. dargestellten Phosphorans werden in 120 ml Benzol oder Toluol suspendiert und die Aufschlammung nach Zugabe von 0,5 - 1 g Benzoesäure solange am Rückflußkühler gekocht, bis eine klare gelbe Lösung entstanden ist. Das Solvens wird vertrieben und der Rückstand mit 30 - 40 ml Methanol kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen läßt man zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen und saugt die in gelben Nadeln kristallisierende Substanz ab.

Ausbeute : 1,25 g = 62% d.Th.

Die weitere Reinigung der nach 7.24.1. oder 7.24.2. dargestellten Verbindung erfolgt durch Umkristallisieren in ei-

nem Gemisch von 1 Teil Benzol und 2 Teilen Äthanol.  
Gelbe Nadeln, Smp.: 214,5°C

Analyse :  $C_{16}H_{12}O_5$  ( 284,28 )  
ber.: C 67,59% H 4,26%  
gef.: C 67,74% H 4,35%

IR - Spektrum (KBr): 1720  $cm^{-1}$  (C=O); 1270  $cm^{-1}$ , 1200  $cm^{-1}$ ,  
1180  $cm^{-1}$  und 1110  $cm^{-1}$  (C-O);  
742  $cm^{-1}$  ( o- $C_6H_4$  ).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Deuteriochloroform mit  
TMS als inneren Standart.  
Konz.: 25 mg / 0,35 ml  
Temp.: 45 - 50°C.

$\delta$  = 1,66  $\tau$  ( m, 1 H, aromat. H );  
 $\delta$  = 2,55  $\tau$  ( m, 3 H, aromat. H );  
 $\delta$  = 3,17  $\tau$  ( s, 1 H, aromat. H );  
 $\delta$  = 3,66  $\tau$  ( s, 1 H, olefin. H );  
 $\delta$  = 6,10  $\tau$  ( s, 3 H,  $CO_2CH_3$  );  
 $\delta$  = 6,36  $\tau$  ( s, 3 H,  $OCH_3$  ).

#### 7.25. Darstellung von 3,4-Dihydro-7,8-benzocumarin- carbonsäure-(4)-methylester

6 g 7,8-Benzocumarincarbonsäure-(4)-methylester werden  
in 150 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst und nach raschem  
Erhitzen zum Sieden solange portionsweise Zinkstaub zu-  
gefügt, bis die flüssige Phase farblos ist. Man filtriert  
durch ein Faltenfilter, kocht das unumgesetzte Metallpul-  
ver zweimal mit Eisessig aus und filtriert ebenfalls ab.  
Sodann engt man auf ein Lösungsvolumen von 30 ml ein und  
fällt die gewünschte Verbindung durch Versetzen mit 250 ml  
Wasser aus. Man läßt 10 Minuten stehen, saugt ab und trock-  
net die feste Substanz im Vakuum bei 60° über  $P_2O_5$ . Zur  
weiteren Reinigung wird nach einmaligem Behandeln mit Tier-  
kohle mehrmals aus Äthanol umkristallisiert.  
Ausbeute : 5,8 g = 96% d.Th.

Lange farblose Nadeln, Smp.:  $139,5^{\circ}\text{C}$ .

Analyse :  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$  ( 256,27 )  
 ber.: C 70,37% H 4,73%  
 gef.: C 70,30% H 4,92%

Osmometrisch in Chloroform bestimmtes Molekulargewicht:  
 ber.: 256  
 gef.: 256

IR - Spektrum (KBr) :  $1760\text{ cm}^{-1}$  und  $1720\text{ cm}^{-1}$  (C=O);  
 $748\text{ cm}^{-1}$  ( o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Deuteriochloroform  
 mit TMS als inneren Standart.  
 Konz.: 70 mg / 0,35 ml  
 Temp.:  $23^{\circ}\text{C}$ .

$\delta$  = 1,8 und 2,5  $\tau$  ( m, 6 H, arom. H );  
 $\delta$  = 5,90  $\tau$  [ 4 Peaks, 1 H,  $\text{>CH}$  ]  
 $\delta$  = 6,90  $\tau$  [ 8 Peaks, 2 H,  $-\text{CH}_2$  ] ABX - Typ  
 $\delta$  = 6,30  $\tau$  ( s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  ).

7.26. Darstellung von 3,4-Dihydro-5,6,7,8-dibenzocumarin-carbonsäure-(4)-methylester

3,5 g 5,6,7,8-Dibenzocumarincarbonsäure-(4)-methylester werden in 150 ml Eisessig analog zur Vorschrift 7.25. mit Zinkstaub behandelt. Man engt die nach der Reduktion erhaltenen Eisessigfiltrate auf 50 ml ein, gießt die Lösung unter Rühren in 400 ml Wasser, läßt 15-20 Minuten stehen und saugt den Niederschlag ab. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser trocknet man die Substanz auf dem Tonteller und kristallisiert sodann aus Methyl-äthyl-keton um.

Ausbeute : 3,5 g = 99% d.Th.

Farblose Nadeln, Smp.:  $213-214^{\circ}\text{C}$

Analyse :  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4$  ( 306,33 )  
 ber.: C 74,60% H 4,62%  
 gef.: C 74,75% H 4,81%

IR - Spektrum (KBr):  $1770\text{ cm}^{-1}$  und  $1715\text{ cm}^{-1}$  (C=O);  
 $720\text{ cm}^{-1}$  ( o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Hexadeutero-dimethyl-  
sulfoxid mit TMS als inneren Standart.  
Konz.: 40 mg / 0,35 ml  
Temp.: 85°C.

$\delta$  = 1,2  $\tau$ , 1,77  $\tau$  und 2,28  $\tau$  ( m, 8 H, aromat. H )

$\delta$  = 5,14  $\tau$  ( t, 1 H,  $\text{>CH}$  );

$\delta$  = 6,74  $\tau$  ( d, 2 H, -CH<sub>2</sub>);

$\delta$  = 6,36  $\tau$  ( s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

7.27. Darstellung von 3,4-Dihydro-5,6-benzo-7-methoxy-  
cumarincarbonsäure-(4)-methylester

0,8 g 5,6-Benzo-7-methoxy-cumarincarbonsäure-(4)-methylester werden in 60 ml Eisessig analog zur Vorschrift 7.26 mit Zinkstaub behandelt. Nach der Filtration vom Metallpulver wird der Eisessig vertrieben, der Rückstand mit 200 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Äther extrahiert. Man trocknet über Natriumsulfat, verdampft das Solvens und kristallisiert die Verbindung aus ca. 10 ml Äthanol um.

Ausbeute : 200 mg = 25% d.Th.

Farblose Kristalle, Smp.: 159-160°C.

Analyse : C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> ( 286,30 )

ber.: C 67,12% H 4,94%

gef.: C 67,53% H 5,27%

IR - Spektrum (KBr) :  $1760\text{ cm}^{-1}$  und  $1720\text{ cm}^{-1}$  (C=O);  
 $752\text{ cm}^{-1}$  ( o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Deuteriochloroform mit  
TMS als inneren Standart.  
Konz.: 65 mg / 0,4 ml  
Temp.: 22°C.

- $\delta$  = 1,9  $\tau$  und 2,6  $\tau$  ( m, 4 H, arom. H );  
 $\delta$  = 3,10  $\tau$  ( s, 1 H, arom. H );  
 $\delta$  = 5,64  $\tau$  [ 4 Peaks, 1 H,  $\text{>CH}$  ]  
 $\delta$  = 7,00  $\tau$  [ 8 Peaks, 2 H,  $\text{-CH}_2$  ] ABX - Typ  
 $\delta$  = 6,07  $\tau$  ( s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  );  
 $\delta$  = 6,36  $\tau$  ( s, 3 H,  $\text{OCH}_3$  ).

7.28. Darstellung der 2-Hydroxy-3,4,5,6-tetrachlor-phenyl-fumarsäure

4,7 g Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran werden in 70 ml Benzol durch schwaches Erwärmen und unter magnetischer Rührung gelöst. Über einen Tropftrichter fügt man im Verlauf von 20 Minuten eine Lösung von 2,5 g Tetrachlor-o-benzochinon-(1,2) <sup>166)</sup> in 100 ml zu. Bei Zugabe der ersten Tropfen sieht man deutlich, wie die blutrote Farbe des o-Chinons durch die Phosphoranlösung augenblicklich zerstört wird. Nach dem Zutropfen wird das Solvens vertrieben, der Rückstand in 30 - 40 ml Methanol unter Erwärmen gelöst und 20 ml einer 2n Natronlauge zugegeben. Man erhitzt vier Stunden am Rückflußkühler, engt sodann bis zum trockenen Rückstand ein und nimmt mit 100 ml destilliertem Wasser auf. Das in Wasser unlösliche Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid wird durch zweimalige Extraktion mit Benzol entfernt und die wäßrig-alkalische Phase mit 2n Schwefelsäure auf pH 2 gebracht. Man extrahiert den Niederschlag durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther, trocknet die gesammelten organischen Phasen über Natriumsulfat und nimmt nach Vertreiben des Lösungsmittel den Rückstand in wenig warmen Essigester auf. Durch Zufügen von Acetonitril scheidet sich die Carbonsäure kristallin ab. Zur Vervollständigung der Fällung läßt man 15 Stunden stehen, saugt sodann

---

166) C.L.Jackson und R.D.Mc Laurin, Am.Chem.J. 37, 11 (1907).  
 C.L.Jackson und P.W.Carleton, Am.Chem.J. 39, 497 (1908).

das hellgelbe Kristallpulver ab und wäscht mit Acetonitril nach.

Ausbeute : 2 g = 57% d.Th. ( bezogen auf Tetrachlor-o-benzochinon )

Smp.: 294-295°C.

Die Substanz war nicht umkristallisierbar. Die Umfällung aus Essigester / Acetonitril lieferte keinen ausreichenden Reinheitsgrad für die Analyse.

Die Verbindung zeigt in methanolischer Lösung eine rotviolette Eisen-III-chlorid- Reaktion.

Potentiometrische Titration:

78,4 mg der dargestellten Fumarsäure wurden gegen eine n/10 Natronlauge unter Anwendung einer Glas-und Kalomelektrode potentiometrisch titriert und zwei Wendetangenten erhalten.

I. Wendetangente

(= 2 Protonen )

Verbrauchen ber.: 4,53 ml

n/10 NaOH gef.: 4,60 ml

II. Wendetangente

(= 3 Protonen )

ber.: 6,80 ml

gef.: 6,73 ml

NMR-Spektrum : Aufgenommen in Hexadeuterodimethylsulfoxid mit TMS als inneren Standart.

Konz.: 60 mg / 0,4 ml

Temp.: 44°C.

3 saure ..... breites Signal zwischen 2,0 und  
Protonen ..... 3,1  $\tau$   
=C-H ..... Singulett ..... 2,95  $\tau$

7.29. Darstellung der 2-Hydroxy-3,4,5,6-tetrachlor-phenylbernsteinsäure

In einem 100 ml Rundkolben werden 1,8 g 2-Hydroxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl-fumarsäure in 40 ml Eisessig zum Sieden erhitzt. Portionsweise fügt man etwa 8 g Zinkstaub zu, wobei Entfärbung der ursprünglich gelben Lösung eintritt. Ist alles Zink zugegeben, versetzt man mit 1 ml konz. Salzsäure, schwenkt das schäumende Reaktionsgemisch kurz um und filtriert heiß ab, indem man vom unumgesetzten Metallpulver in ein Faltenfilter abdekantiert. Sodann vertreibt man den Eisessig, versetzt den Rückstand mit Wasser und dampft nochmals vollständig ab. Nach Zufügen von 40 ml Wasser wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute : 1,7 g = 94% d.Th.

Farbloses Kristallpulver, Smp.: 238-240°C ( bei 170-180°C sintert die Substanz unter Wasserabspaltung ).

Die Verbindung konnte nicht umkristallisiert werden und der durch Umfällung aus Tetrahydrofuran und Acetonitril erzielte Reinheitsgrad war für eine einwandfreie Analyse ungenügend.

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Hexadeutero-dimethylsulfoxid mit TMS als inneren Standart.  
Konz.: 82 mg / 0,4 ml  
Temp.: 23°C.

3 saure Protonen bilden ein breites Signal um 0,8  $\tau$

$\left. \begin{array}{l} >\text{CH} \\ | \\ -\text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{ABX - Typ} \dots\dots 4 \text{ Peaks } \dots\dots 5,22 \tau$   
 $\dots\dots 8 \text{ Peaks } \dots\dots 6,15 \tau$

Massenspektrum : 348, 330, 312, 284, 256.

7.30. - Darstellung der 1-Hydroxynaphthyl-(2)-bernsteinsäure

2 g 3,4-Dihydro-7,8-benzocumarincarbonsäure-(4)-methylester werden in einer Mischung von 30 ml Methanol, 30 ml 2n Natronlauge und 60 ml destilliertem Wasser drei Stunden zum Rückfluß erhitzt und anschließend das Lösungsvolumen auf 20-30 ml eingeeengt. Durch vorsichtige Zugabe von konz. Schwefelsäure unter Kühlung bringt man auf pH 1 und extrahiert den gebildeten Niederschlag mit Äther. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Vertreiben des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in wenig Essigester auf, behandelt mit Tierkohle und fällt die Carbonsäure durch Zugabe von Benzol.

Ausbeute : 1,7 g = 85% d.Th.

Farblose Kristalle, Smp.: 152-155°C ( Wasserabspaltung )

Analyse :  $C_{14}H_{12}O_5$  ( 260,26 )  
 ber.: C 64,59% H 4,66%  
 gef.: C 65,30% H 4,91%

Der durch die Umfällung bedingte mangelnde Reinheitsgrad gibt sich in den schlechten Analysenwerten zu erkennen.

IR - Spektrum (KBr): 3500-2400  $cm^{-1}$  und 980-890  $cm^{-1}$  (OH);  
 1710  $cm^{-1}$  (C=O);  
 809  $cm^{-1}$  und 748  $cm^{-1}$  (=CH).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Hexadeutero-aceton mit TMS als inneren Standart.  
 Konz.: 60 mg / 0,4 ml  
 Temp.: 22°C.

$\delta$  = 0,85  $\tau$  ( s, 3 H, saure Protonen );  
 $\delta$  = 1,60-2,80  $\tau$  ( m, 6 H, aromat. Protonen );  
 $\delta$  = 5,37  $\tau$  [ 4 Peaks, 1 H,  $\text{>CH}$  ]  
 $\delta$  = 6,99  $\tau$  [ 8 Peaks, 2 H,  $\text{-CH}_2$  ] ABX - Typ

7.31. Darstellung der Cumaranon-(2)-essigsäuren-(3)

Die jeweilige o-Hydroxyaryl-bernsteinsäure wird in ein Reagenzglas eingewogen und mehrere Stunden auf 160° / 18 Torr über Phosphorpentoxid erhitzt, bis kein Gewichtsverlust infolge Wasserabspaltung mehr feststellbar ist. Sodann kristallisiert man aus einem geeigneten Lösungsmittel um.

7.31.1. Darstellung der 4,5,6,7-Tetrachlorcumaranon-(2)-essigsäure-(3)

Ansatz : 2,284 g 2 Hydroxy-3,4,5,6-tetrachlorphenylbernsteinsäure

Erhitzungsdauer : 40 Stunden

Reinigung : Kristallisation in Acetonitril

Ausbeute : 1,78 g = 82% d.Th.

Farblose Kristalle, Smp.: 241°C.

Analyse :  $C_{10}H_4Cl_4O_4$  ( 329,27 )

ber.: C 36,39% H 1,22%

gef.: C 36,71% H 1,49%

IR - Spektrum (KBr): 3400-2500  $cm^{-1}$  (OH);  
1810  $cm^{-1}$  und 1700  $cm^{-1}$  (C=O).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Hexadeutero-dimethylsulfoxid mit TMS als inneren Standart.

Konz.: 50 mg / 0,4 ml

Temp.: 23°C.

$$\begin{array}{l} \delta = 5,41 \quad \tau \left[ 3 \text{ Peaks, } 1 \text{ H, } \begin{array}{c} \text{>CH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \right] \\ \delta = 6,68 \quad \tau \left[ 4 \text{ Peaks, } 2 \text{ H, } \text{CH}_2 \right] \end{array} \quad A_2B - \text{Typ}$$

7.31.2. Darstellung der 6,7-Benzocumaranon-(2)-essigsäure-(3)

Ansatz : 1 g 1-Hydroxynaphthyl-(2)-bernsteinsäure  
 Erhitzungsdauer : 6 Stunden  
 Reinigung : Kristallisation aus Essigester  
 Ausbeute : 820 mg = 87% d.Th.  
 Farblose Kristalle, Smp.: 176°C.  
 Analyse :  $C_{14}H_{10}O_4$  ( 242,24 )  
 ber.: C 69,42% H 4,17%  
 gef.: C 69,12% H 4,42%

IR - Spektrum(KBr) : 3400-2400  $cm^{-1}$  (OH);  
 1800  $cm^{-1}$  und 1710  $cm^{-1}$  (C=O);  
 741  $cm^{-1}$  ( o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Hexadeutero-aceton  
 mit TMS als inneren Standart.  
 Konz.: 65 mg / 0,5 ml  
 Temp.: 23°C

$\delta$  = 1,90-2,55  $\tau$  ( m, 6 H, aromat. H );  
 $\delta$  = 4,10-4,60  $\tau$  ( breites Signal, 1 H, CO<sub>2</sub>H );  
 $\delta$  = 5,65  $\tau$  [ 3 Peaks, 1 H,  $\begin{smallmatrix} >CH \\ | \\ -CH_2 \end{smallmatrix}$  }  
 $\delta$  = 6,70  $\tau$  [ 4 Peaks, 2 H, -CH<sub>2</sub> } A<sub>2</sub>B - Typ]

7.32. Darstellung von 2-Phenyl-4,5,6,7-tetrachlor-  
1,3-benzodioxol

7.32.1. Durch Umsetzung von Benzylidentriphenylphosphoran  
mit Tetrachlor-o-benzochinon

Zu einer aus 11 g (0,05 Mol) Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid dargestellten salz- und ammoniakfreien Lösung von Benzyliden-triphenylphosphoran in 80 ml wasserfreiem Benzol tropft man im Verlauf von 1/2 Stunde unter Stickstoffschutz und magnetischer Rührung bei einer Reaktionstemperatur von 60°C eine Lösung von 6,2 g Tetrachlor-o-benzochinon <sup>166)</sup> in 150 ml absolutem Benzol. Das Reaktionsgemisch wird noch ca. eine Stunde bei 60°C gehalten und sodann nach Beseitigung des Inertgasschutzes vom abgeschiedenen Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid, das in einer Nebenreaktion gebildet wurde, abgesaugt. Zum Filtrat fügt man 5 g Methyljodid und erhitzt 1/2 Stunde am Rückflußkühler, wobei sich 8,2 g Methyl-triphenylphosphoniumjodid ( = 81% d.Th. ) abscheiden. Man filtriert den Niederschlag ab, vertreibt das Benzol, versetzt den Rückstand mit 100 ml Methanol und fügt unter Sieden solange Essigester zu, bis alle öligen Bestandteile in Lösung gegangen sind. Nach Stehenlassen über 12 Stunden in einer Tiefkühltruhe bei -20° wird rasch von dem kalten Lösungsmittel abgesaugt, die isolierte hellbraune Substanz mit wenig kaltem Methanol gewaschen und sodann an der Luft getrocknet. Zur weiteren Reinigung löst man die Verbindung in einem siedendem Gemisch von 2 Teilen Äthanol und einem Teil Chloroform, saugt durch eine dünne Schicht Tierkohle ab, engt sodann fast vollständig ein und läßt nach Zufügen von Äthanol kristallisieren.

Ausbeute : 6,5 g = 77% d.Th.

Durch Sublimation bei 0,01 mm Hg / 125°C erhält man lange farblose Nadeln.

Smp.: 120°C.

( Lit. <sup>142</sup>): Smp.: 120°C.

Analyse :  $C_{13}H_6Cl_4O_2$  ( 335,99 )

ber.: C 46,47% H 1,80%

gef.: C 46,48% H 1,80%

Osmometrisch ermitteltes Molekulargewicht in Chloroform

ber.: 336% gef.: 331%

IR - Spektrum (KBr) : 1040  $cm^{-1}$  und 1025  $cm^{-1}$  (C-O);  
695  $cm^{-1}$  (C-Cl).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Deutero-chloroform  
mit TMS als inneren Standart.

Konz.: 80 mg / 0,4 ml

Temp.: 22°C.

$\delta$  = 2,95  $\tau$  ( s, 1 H,  $>CH$  );

$\delta$  = 2,54  $\tau$  ( m, 5 H,  $C_6H_5$  ).

7.32.2. Vergleichssynthese durch Umsetzung von Phenyl-  
diazomethan mit Tetrachlor-o-benzochinon nach  
A. Schönberg und G. Schütz <sup>142</sup>.

Eine aus 1,3 g Benzaldehyd-hydrazon dargestellte Lösung von Phenyl Diazomethan in Petroläther wird portionsweise zu einer Lösung von 2,5 g Tetrachlor-o-benzochinon in Methanol gegeben, wobei eine lebhafte Stickstoffentwicklung eintritt und sich nach einiger Zeit Kristalle abscheiden. Zusätzliche Mengen an 2-Phenyl-4,5,6,7-tetrachlor-benzodioxol werden durch Einengen des Reaktionsgemisches erhalten.

Farblose Kristalle aus Äthanol.

Smp.: 120°C.

Misch-Smp.: mit der unter 7.32.1. dargestellten Substanz 120°C.

Beide nach 7.32.1. und 7.32.2 dargestellte Verbindungen liefern deckungsgleiche IR-Spektren.

7.33. Darstellung von 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumaran

7.33.1. Durch Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit Naphthochinon-(1,2)

Zu einer aus 20 g ( 0,05 Mol ) Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid dargestellten salz- und ammoniakfreien Lösung von Benzyliden-triphenylphosphoran in 150 ml absolutem Benzol fügt man unter Stickstoffschutz und magnetischer Rührung eine Aufschlämmung von 4 g ( 0,025 Mol ) Naphthochinon-(1,2) in 50 - 70 ml wasserfreiem Benzol, wobei sich das Reaktionsgemisch deutlich erwärmt. Unter fortgesetzter Rührung erhitzt man 30 - 45 Minuten am Rückflußkühler, saugt sodann von schwarzen Nebenprodukten ab und erhitzt das dunkelrote Filtrat nach Versetzen mit 5 g Methyljodid 30 Minuten zum Rückfluß. Der kristalline Niederschlag des Methyl-triphenylphosphonium-jodids ( 9,5 g = 93% d.Th. ) wird abfiltriert und das Solvens nach Überführen in ein Reagenzglas vertrieben. Man versetzt den Rückstand mit 5 ml Essigester und läßt sodann nach und nach unter magnetischer Rührung 50 - 100 ml Methanol einfließen, wobei sich das 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumaran abscheidet. Wird ein viskoses Produkt erhalten, so dekantiert man ab und wiederholt die Fällung, bis die gewünschte Substanz als Feststoff erhalten wird. Zur weiteren Reinigung wird aus einem Gemisch von 2 Teilen Äthanol und 1 Teil Essigester umkristallisiert.

Ausbeute : 4 g = 49% d.Th.

Farblose Nadeln

Smp.: 144°C. ( Lit <sup>145</sup> ): Smp.: 135-137°C. )

Analyse : C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O ( 322,42 )

ber.: C 89,44% H 5,68%

gef.: C 89,11% H 5,62%

IR - Spektrum (KBr):  $1260\text{ cm}^{-1}$  und  $978\text{ cm}^{-1}$  (C-O);  
 $808\text{ cm}^{-1}$  ( 2,3,4,5-tetrasubst.  
 Aryl =  $\text{C}_6\text{H}_2$  );  
 $745\text{ cm}^{-1}$  ( o- $\text{C}_6\text{H}_4$  ).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Deutero-chloroform  
 mit TMS als inneren Standart.  
 Konz.: 82 mg / 0,4 ml  
 Temp.:  $22^\circ\text{C}$ .

$\delta = 2,1-2,9$   $\tau$  ( m, 16 H, arom. H );  
 $\delta = 5,10$   $\tau$  ( d, 1 H,  $-\text{CH}-\emptyset$  ) }  $J = 6\text{ Hz}$ .  
 $\delta = 4,34$   $\tau$  ( d, 1 H,  $\text{O}-\text{CH}-\emptyset$  ) }

7.33.2. Durch Vergleichssynthese aus  $\beta$ -Naphthol und trans-Stilbenoxid in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure nach C.O. Guss, R. Rosenthal und R.F. Brown <sup>145)</sup>.

In einem Reagenzglas werden 4,3 g ( 0,03 Mol )  $\beta$ -Naphthol auf  $140^\circ\text{C}$  erhitzt bis eine homogene Schmelze entstanden ist. Sodann läßt man auf  $120^\circ\text{C}$  abkühlen und fügt eine Mischung von 0,1 g p-Toluolsulfonsäure-monohydrat und 2 g trans-Stilbenoxid ( 0,01 Mol; Smp.:  $69^\circ-70^\circ\text{C}$  ) zu, wo bei man gut mit einem Glasstab durchrührt. Nach Vollendung der Zugabe wird unverzüglich auf  $105^\circ$  abgekühlt und 15 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt. Sodann läßt man erkalten, löst den noch warmen Schmelzkuchen in 250 ml Benzol und extrahiert mit 250 ml 4%iger Natronlauge das unumgesetzte  $\beta$ -Naphthol, welches im 93%igen Überschuß im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Nach Abtrennung der organischen Phase und Trocknen über Natriumsulfat wird das Benzol vertrieben und das 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumarin wie unter 7.33.1 beschrieben- gereinigt.

Ausbeute : 1,5 g = 47% d.Th.  
 ( Lit. <sup>145)</sup> : 2,25 g = 70% d.Th.

Farblose Nadeln

Smp.: 144°C

Misch-Smp.: 144° ( Lit.<sup>145</sup>: 135-137° )  
(mit 7.33.1.)

Die nach 7.33.1. und 7.33.2. synthetisierten Verbindungen liefern deckungsgleiche IR-Spektren.

Da nach der Methode 7.33.2 immer ein kristallines Produkt erhalten wird, ist diese der Synthese 7.33.1. vorzuziehen.

7.34. Darstellung von 2,3-Diphenyl-4,5,6,7-dibenzo-  
cumaran

Zu einer aus 20 g ( 0,05 Mol ) Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid dargestellten salz- und ammoniakfreien Lösung von Benzyliden-triphenylphosphoran in 150 ml wasserfreiem Benzol fügt man rasch unter Stickstoffschutz und magnetischer Rührung 4 g ( 0,025 Mol ) 9,10-Phenanthrenchinon, und erhitzt sodann 10 Stunden am Rückflußkühler. Nach der Zugabe von 5 g Methyljodid wird eine weitere halbe Stunde unter Rückfluß gekocht und das schwerlösliche Methyl-triphenylphosphoniumjodid ( 6,5 g = 83% d.Th. ) abgesaugt. Man engt das Filtrat bis auf ein geringes Volumen ein, überführt sodann in ein Reagenzglas und fällt das Cumaran unter magnetischer Rührung durch langsam einfließendes Methanol aus. Zur weiteren Reinigung kann man die Substanz aus einem Gemisch von 2 Teilen Äthanol und 1 Teil Essigester umkristallisiert werden.

Ausbeute : 5,2 g = 72% d.Th.

Farblose Kristalle, Smp.: 140°C.

|         |   |                                   |            |
|---------|---|-----------------------------------|------------|
| Analyse | : | C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O | ( 372,48 ) |
| ber.:   |   | C 90,27%                          | H 5,42%    |
| gef.:   |   | C 90,18%                          | H 5,24%    |

Osmometrisch bestimmtes Molekulargewicht in Chloroform:

ber.: 372%      gef.: 365%

IR - Spektrum (KBr) :  $1090\text{ cm}^{-1}$  und  $1025\text{ cm}^{-1}$  (C-O);  
 $753\text{ cm}^{-1}$  ( o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Deutero-chloroform  
mit TMS als inneren Standart.

Konz.: 100 mg / 0,4 ml

Temp.: 22°C.

$\delta = 1,2 - 2,9$   $\tau$  ( m, 18 H, arom. H );

$\delta = 5,06$        $\tau$  ( d, 1 H, -CH- $\emptyset$  ) }  $J = 6,5\text{ Hz}$

$\delta = 4,23$        $\tau$  ( d, 1 H, -O-CH- $\emptyset$  ) }

### 7.35. Darstellung von 2,3-Diphenyl-4,5-benzo-6-methoxy-cumaran

Zu einer aus 20 g Benzyl-triphenylphosphonium-chlorid dargestellten salz- und ammoniakfreien Lösung von Benzyliden-triphenylphosphoran in 150 ml absolutem Benzol fügt man rasch bei Raumtemperatur unter Stickstoffschutz und magnetischer Rührung 4,7 g 2-Methoxy-naphthochinon- ( 1,4 ). Es kommt zur Auflösung des Chinons, wobei sich gleichzeitig eine flockige Kristallsuspension bildet. Sodann erwärmt man und kocht unter Beibehaltung der magnetischen Rührung solange am Rückflußkühler bis sämtlicher Niederschlag verschwunden ist ( ca. 2 Stunden ) und sich eine klare orangebraune Lösung gebildet hat. Nach Zufügen von 5 g Methyljodid wird eine weitere Stunde zum Rückfluß erhitzt und das abgeschiedene Methyl-triphenylphosphonium-jodid ( 9 g = 90% d.Th. ) filtriert. Man engt das Filtrat ein, versetzt den festen Rückstand mit 100 ml Methanol und läßt im Kühlschrank bei -20 bis -30° über 50 Stunden stehen. Das feste Produkt wird ab-

gesaugt und aus einem Gemisch von 2 Teilen Äthanol und 1 Teil Essigester umkristallisiert.

Ausbeute : 5,5 g = 63% d.Th.

Farblose Kristalle, Smp.: 187,5°C.

Analyse :  $C_{25}H_{20}O_2$  ( 352,25 )  
 ber.: C 85,24% H 5,73%  
 gef.: C 84,98% H 5,61%

Osmometrisch ermitteltes Molekulargewicht in Chloroform:

ber.: 352% gef.: 348%

IR - Spektrum (KBr): 1240  $cm^{-1}$ , 1220  $cm^{-1}$ , 1010  $cm^{-1}$  und 980  $cm^{-1}$  (C-O).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Deutero-chloroform mit TMS als inneren Standart.  
 Konz.: 100 mg / 0,4 ml  
 Temp.: 22°C.

|                   |   |                                            |
|-------------------|---|--------------------------------------------|
| $\nu = 1,80 \tau$ | } | ( 3 Multipletts, 14 H, aromat. H )         |
| $\nu = 2,72 \tau$ |   |                                            |
| $\nu = 3,75 \tau$ |   |                                            |
| $\nu = 4,10 \tau$ |   |                                            |
| $\nu = 6,84 \tau$ |   | ( s, 3 H, $OCH_3$ );                       |
| $\nu = 6,30 \tau$ |   | ( d, 1 H, $-CH-\emptyset$ )                |
| $\nu = 5,63 \tau$ |   | ( d, 1 H, $-O-\overset{ }{CH}-\emptyset$ ) |

$J = 9 \text{ Hz}$

7.36. Darstellung von 2,3-Diphenyl-4,5,6,7-dibenzo-cumaron

0,9 g 2,3-Diphenyl-4,5,6,7-dibenzo-cumaron werden mit 0,12 g gepulvertem Schwefel in einem Reagenzglas durch Rühren mit einem Thermometer gut vermischt und sodann auf einem Luftbad rasch auf 250°C erhitzt. Diese Temperatur wird über acht Minuten beibehalten und anschließend sofort wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die erstarrte Schmelze löst man in 30 ml siedendem Chloroform, kocht 10 Minuten mit Tierkohle und saugt heiß ab. Das Filtrat wird nun so weit durch Abdampfen konzentriert, bis sich die ersten Kristalle abzuschcheiden beginnen. Durch Zugabe von 10 ml Methanol und Kühlen im Eisbad wird die Kristallisation vervollständigt.

Ausbeute : 0,8 - 0,9 g = 90 - 100% d.Th.

Die bei 184 - 189°C schmelzenden, schwach gelb gefärbten Nadeln müssen wegen ihres Gehaltes an Schwefel weiter gereinigt werden, indem man bei 200 - 210°C / 0,01 mmHg sublimiert und sodann aus einem Gemisch von 10 Teilen Essigester und 1 Teil Chloroform umkristallisiert.

Farblose, stark lichtbrechende Nadeln.

Smp.: 202°C.

|         |   |                 |            |
|---------|---|-----------------|------------|
| Analyse | : | $C_{28}H_{18}O$ | ( 370,48 ) |
|         |   | ber.: C 90,76%  | H 4,91%    |
|         |   | gef.: C 90,50%  | H 4,87%    |

IR - Spektrum (KBr) : 752  $cm^{-1}$ , 721  $cm^{-1}$ , 690  $cm^{-1}$  ( aromat. CH - Waggingschwingungen ).

7.37. Darstellung von 2-Methoxy-5,6-benzo-trans-stilben

Zu einer aus 20 g Benzyl-triphenylphosphonium-chlorid dargestellten salz- und ammoniakfreien Lösung von Benzyliden-triphenylphosphoran in 170 ml absolutem Benzol tropft man unter Stickstoffschutz und magnetischer Rührung eine Lösung von 9,5 g 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) <sup>167)</sup> in 40 ml wasserfreiem Benzol, wobei sich das Reaktionsgemisch auf 50 - 60° erwärmt und deutlich aufhellt. Man kocht 5 Minuten am Rückflußkühler und rührt zwei weitere Stunden bei Raumtemperatur. Die klare hellgelbe bis farblose Lösung wird bis zur Trockenheit eingengt und der feste Rückstand in 120 ml Methanol aufgenommen. Obwohl das Stilbenderivat in kaltem Methanol schlecht löslich ist, bedarf es eines ca. 24 stündigen Stehens im Kühlschrank bei -20°, bis sich Kristalle abscheiden. Die grob kristallisierten Brocken werden so gut wie möglich an der Glaswand zerkleinert und das Gemisch weitere 24 Stunden bei -20° gehalten. Man saugt die farblose Verbindung ab, wäscht mit kaltem Methanol nach und kristallisiert aus einem Gemisch von 1 Teil Methanol und 1 Teil Äthanol um. Für die Analyse wurde die Substanz zusätzlich bei 140°C / 0,05 Torr sublimiert.

Ausbeute : 12 g = 90% d.Th.

Farblose Nadeln.

Smp.: 75°C.

---

167) C.F.H. Allen und J. van Allan,  
Org. Synthesis 20, 11 (1940).

Analyse :  $C_{19}H_{16}O$  ( 260,35 )

ber.: C 87,63% H 6,21%

gef.: C 87,95% H 6,25%

IR - Spektrum (KBr) :  $1630\text{ cm}^{-1}$  (C=C);  $1270\text{ cm}^{-1}$   
 $1090\text{ cm}^{-1}$  (C-O);  
 $965\text{ cm}^{-1}$  (=CH-trans <sup>168</sup>).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Deutero-chloro-  
form mit TMS als inneren Standart.  
Konz.: 70 mg / 0,4 ml  
Temp.: 22°C

$\delta = 1,60 - 3,10\ \tau$  ( m, 13 H, arom. und olefin. H );  
 $\delta = 6,10\ \tau$  ( s, 3 H,  $OCH_3$  ).

Die  $\bar{C}H$ -Waggingsschwingung bei  $\nu = 965\text{ cm}^{-1}$  und die Absorption der olefinischen Protonen im NMR- Spektrum bei Werten  $< 3,1\ \tau$  <sup>169</sup>) werden durch eine trans-Konfiguration des Stilbens verursacht.

168) L.J. Belamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Dr. Dietrich-Steinkopf-Verlag, Darmstadt, 2.Auflage, 37, (1966).

169) H. Suhr, "Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie", Springer Verlag 146, 147, (1965).

7.38. Darstellung von 2-Anilino-1-phenylmethylen-naphthochinon-(1,4); ( 2-Anilino-1-phenyl-naphthochinonmethid-(1,4) ).

Eine aus 10 g ( 0,025 Mol ) Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid dargestellte Lösung von Benzyliden-triphenylphosphoran in 180 ml wasserfreiem Benzol wird unter Stickstoffschutz und magnetischer Rührung im Verlauf von 20 Minuten in eine auf 60°C erwärmte Suspension von 6,2 g ( 0,025 Mol ) 2-Anilino-naphthochinon-(1,4) <sup>170)</sup> getropft und sodann eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Unterschichten mit einer Mischung aus 50 ml 2n Salzsäure und 50 ml Wasser kommt es zur Abscheidung einer hellgelben kristallinen Substanz <sup>171)</sup>, die durch Absaugen entfernt wird. Man überführt das Filtrat in einen Scheidetrichter, trennt die organische Phase ab und vertreibt das Solvens. Der viskose dunkle Rückstand wird nun in 100 ml siedendem Methanol gelöst und 5 - 8 Stunden zur Kristallisation stehen gelassen. Um die Kristallisation des unumgesetzten 2-Anilino-naphthochinons zu begünstigen, impft man die Lösung an. Nach der Filtration konzentriert man durch Einengen auf etwa 50 ml und läßt 20 - 30 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Die in dunkelroten Spießen oder Nadeln kristallisierende Substanz, die äußerlich nicht vom 2-Anilino-naphthochinon-(1,4) zu unterscheiden ist, wird aus einem Gemisch von 2 Teilen Essigester und 1 Teil Äthanol umkristallisiert.

---

170) Th. Zincke, Ber.dtsch.Chem.Ges. 12,1645, (1879).

171) Die Konstitution dieser Verbindung konnte noch nicht endgültig gesichert werden.

Ausbeute : 1,6 g = 20% d.Th.

Dunkelrote Nadeln.

Smp.: 170°C.

Analyse :  $C_{23}H_{17}NO$  ( 323,40 )

ber.: C 85,41% H 5,31%

gef.: C 85,15% H 5,30%

IR - Spektrum (KBr): 3300  $cm^{-1}$  (NH); 1640  $cm^{-1}$  (C=O);  
1580  $cm^{-1}$  (C=C).

Massenspektrum : 323, 306, 294, 246, 230,  
219, 202, 191, 115, 104,  
93, 77, 51.

metastabile Massenpeaks : 189, 177, 165.

### 7.39. Darstellung von Benzyliden-desoxybenzoin

#### 7.39.1. Durch Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit Benzil

Zu einer aus 20 g (0,05 Mol) Benzyl-triphenylphosphonium-chlorid dargestellten salz- und ammoniakfreien Lösung von Benzyliden-triphenylphosphoran in 150 ml absolutem Benzol tropft man rasch unter Stickstoffschutz, magnetischer Rührung und äußerer Kühlung eine Lösung von 10,7 g ( 0,05 Mol ) Benzil in 20 ml wasserfreiem Benzol. Sodann wird das Reaktionsgemisch 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht, wobei eine hellgelbe bis farblose Lösung entsteht. Man vertreibt das Benzol, versetzt mit 100 ml Äthanol und dampft nochmals bis zum trockenen Rückstand

ab. Anschließend werden 200 ml Methanol zugefügt. Man reibt zur Kristallisation an, kühlt über 2 Stunden im Eisschrank auf  $-20^{\circ}$ , saugt den Niederschlag sodann ab und wäscht mit wenig kaltem Methanol nach. Zur weiteren Reinigung wird zweimal aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute : 12,5 g = 89% d.Th.

Farblose Nadeln

Smp.:  $100^{\circ}\text{C}$ . ( Lit. <sup>152</sup>):  $100^{\circ}\text{C}$  )

Analyse :  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$  ( 284,41 )

ber.: C 88,70% H 5,68%

gef.: C 88,87% H 5,57%

IR - Spektrum (KBr):  $1640\text{ cm}^{-1}$  (C=O);  $1620\text{ cm}^{-1}$  (C=C);  
 $800\text{ cm}^{-1}$  (=CH).

Durch Kochen des Benzyliden-desoxybenzoin mit überschüssigem Phenylhydrazin in Äthanol konnte das Phenylhydrazon der Verbindung gewonnen werden, welches aus Äthanol umkristallisiert wird.

Smp.:  $164^{\circ}\text{C}$

( Lit. <sup>152</sup>): Smp.:  $163 - 164^{\circ}\text{C}$  ).

7.39.2. Durch Vergleichssynthese aus Desoxybenzoin  
mit Benzaldehyd nach Knoevenagel <sup>152)</sup>.

Man erwärmt 10 g Desoxybenzoin <sup>172)</sup> in einem Rundkolben bis zum Schmelzen, fügt 5 g frisch destillierten Benzaldehyd zu und leitet unter Kühlung Chlorwasserstoffgas über 3+1/2 Stunden ein. Es bildet sich eine heterogene Mischung aus erstarrtem 1,2-Diphenyl-1-benzoyl-2-chloräthan in einer wässrigen Phase. Das feste Produkt wird auf einen Tonteller abgepreßt und nach dem Trocknen in 50 ml Ligroin pulverisiert und aus Eisessig umkristallisiert. Nach dem Trocknen über Ätznatron trägt man die gereinigte, fein zerstoßene Substanz in eine 100° heiße aus 80 g Ätzkali und 40 ml Wasser dargestellte Kalilauge ein, wobei sich das Benzyliden-desoxybenzoin als hellgelbes, beim Abkühlen erstarrendes Öl abscheidet. Zur Reinigung wird mehrmals aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute : 1,2 g = 8,3% d.Th.

Smp.: 100°C.

Misch-Smp.: 100°C ( mit 7.39.1. )

( Lit. <sup>152)</sup>: Smp.: 100°C ).

Die unter 7.39.1. und 7.39.2. dargestellten Verbindungen liefern deckungsgleiche IR - Spektren.

---

172) F.H. Allen und W.E. Barker, org.Synthesis  
Coll. Vol. 2, 156, (1948).

7.40. Darstellung von Benzyliden-desoxypyridoin

Zu einer aus 20 g ( 0,05 Mol ) Benzyl-triphenylphosphonium-chlorid dargestellten Lösung von Benzyliden-triphenylphosphoran in 150 ml wasserfreiem Benzol fügt man unter Stickstoffschutz und magnetischer Rührung 11 g ( 0,05 Mol ) Pyridil in kleinen Portionen zu, wobei sich das Reaktionsgemisch auf ca. 50°C erwärmt und eine gelbbraune Farbe annimmt. Es wird noch eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt, sodann das Lösungsmittel nach Entfernung des Inertgasschutzes vertrieben und der feste Rückstand in 100 - 150 ml Methanol aufgenommen, wobei sich die gewünschte Verbindung bei -20° im Eisschrank abscheidet. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man aus n-Propanol um.

Ausbeute : 12 g = 81% d.Th.

Ockerfarbene Kristalle.

Smp.: 170°C

Analyse :  $C_{19}H_{14}N_2O$  ( 286,33 )

ber.: C 79,67%; H 4,94%; N 9,78%

gef.: C 79,23%; H 4,99%; N 10,00%

Osmometrisch bestimmtes Molekulargewicht in Chloroform:

ber.: 286      gef.: 290

IR - Spektrum (KBr) : 1630  $cm^{-1}$  ( C=O );  
1580  $cm^{-1}$  ( C=O ).

7.41. Darstellung von 1-Benzoyl-1,2-diphenyläthan

2,5 g Benzyliden-desoxybenzoin werden unter Erwärmen in 30 ml Eisessig gelöst. Man fügt 4 g Zinkstaub hinzu, kocht 3 Stunden am Rückflußkühler und filtriert durch ein Faltenfilter ab. Das zurückbleibende Metallpulver wird mit Eisessig ausgekocht und ebenfalls filtriert. Man gießt das Eisessigfiltrat in 200 ml Wasser, extrahiert in einem Scheidetrichter den gebildeten Niederschlag mit 100 ml Benzol und wäscht die organische Phase mit 4%iger Natronlauge und Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Benzol verdampft und der feste Rückstand aus einem Gemisch von 1 Teil Äthanol und 2 Teilen Essigester umkristallisiert. Zur Feinreinigung kann die Verbindung bis  $120^{\circ}$  / 0,05 Torr sublimiert werden.

Ausbeute : 2,2 g = 88% d.Th.

Farblose Nadeln

Smp.:  $123,5^{\circ}\text{C}$  ( Lit.<sup>173)</sup>:  $120 - 122^{\circ}\text{C}$  ).

Analyse :  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}$  ( 286,39 )

ber.: C 88,06% H 6,70%

gef.: C 88,02% H 6,41%

IR - Spektrum (KBr):  $3020\text{ cm}^{-1}$  (=C-H);  $2800\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C-H}$ );  
 $1670\text{ cm}^{-1}$  (C=O).

---

173) V. Meyer und L.Oelkers, Ber.dtsch.chem.Ges. 21, 1300, (1888),  
H. Janssen, Liebigs Ann.Chem. 250, 132 (1888).

NMR- Spektrum . . . : Aufgenommen in Deutero-chloro-  
form mit TMS als inneren Standart.  
Konz.: 81 mg / 0,4 ml  
Temp.: 22°C.

$\delta = 2,10 - 2,35 \tau$  ( m, 2 H, aromat. H );  
 $\delta = 2,60 - 3,05 \tau$  ( m, 13 H, aromat. H );  
 $\delta = 5,25 \tau$  [ 3 Peaks, 1 H,  $\text{>CH}$  } ABX - Typ |  
 $\delta = 6,75 \tau$  [ 8 Peaks, 2 H,  $-\text{CH}_2$  }

7.42. Darstellung von 4,5-Dimethyl-1,2,3,6-tetrahydro-  
phthalsäure-(1,2)-anhydrid

Zu einer aus 18 g ( 0,05 Mol ) Methyl-triphenylphos-  
phonium-bromid dargestellten salz- und ammoniakfreien  
Lösung von Methylen-triphenylphosphoran in 70 ml wasser-  
freiem Benzol tropft man unter Stickstoffschutz und mag-  
netischer Rührung eine Mischung von 2 g ( 0,024 Mol )  
Diacetyl in 10 ml absolutem Benzol. Das Reaktionsgemisch  
wird sodann 30 Minuten am Rückflußkühler gekocht und  
nach Entfernung des Inertgasschutzes die gesamte Flüssig-  
keit in eine auf +5°C gekühlte Vorlage destilliert, in  
der sich ein Gemisch aus 2,1 g ( 0,021 Mol ) Maleinsäure-  
anhydrid und 10 ml Benzol befindet. Man läßt das klare  
Destillat 10 Stunden bei Raumtemperatur mit einem aufge-  
setztem Quecksilberventil stehen und erhitzt im Anschluß  
eine weitere Stunde am Rückflußkühler. Nach Vertreiben  
des Lösungsmittel wird der feste Rückstand aus Petrol-  
äther oder Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute : 2,59 g = 69% d.Th.

Farblose Nadeln.

Smp.: 78°C.

( Lit. <sup>154</sup> ) Smp.: 78°C ).

Analyse :  $C_{10}H_{12}O_3$  ( 180,12 )

ber.: C 66,44% H 6,73%

gef.: C 66,65% H 6,64%

Nach einer Vorschrift von F.L. Warren und E.H. Farmer <sup>154)</sup> wurde zur Struktursicherung eine Vergleichssynthese durchgeführt, indem 4,1 g ( 0,05 Mol ) 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) <sup>174)</sup> mit 4,9 g ( 0,05 Mol ) Maleinsäureanhydrid in 50 ml Benzol und 24 stündigem Stehen bei Raumtemperatur am aufgesetztem Quecksilberventil reagierten.

Ausbeute : 9 g = 100% d.Th.

( Lit. <sup>154)</sup> : 9 g = 100% d.Th.).

Smp.: 78°C.

Misch-Smp.: 78°C mit der auf dem Phosphoranweg erhaltenen Verbindung.

( Lit. <sup>154)</sup> Smp.: 78°C ).

Die IR - Spektren der auf verschiedenen Wegen synthetisierten Verbindungen erwiesen sich als deckungsgleich.

---

174) C.F.H. Allen und A. Bell, Org.Syntheses Coll.  
Vol. 3, 312, ( 1962 ).

7.43. Darstellung von 1,4-Diphenyl-2,3-dimethyl-  
butadien (1,3)

Zu einer aus 20 g ( 0,05 Mol ) Benzyl-triphenylphosphonium-chlorid dargestellten salz- und ammoniakfreien Lösung von Benzyliden-triphenylphosphoran in 150 ml wasserfreiem Benzol tropft man unter magnetischer Rührung und Stickstoffschutz eine Mischung von 2,2 g ( 0,025 Mol ) Diacetyl in 20 ml absolutem Benzol. Sodann wird 36 Stunden am Rückflußkühler gekocht, das Solvens vertrieben und der Rückstand mit 50 ml Methanol versetzt, wobei das sich abscheidende Öl alsbald erstarrt. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man aus einem Gemisch von 1 Teil Äthanol und 1 Teil Essigester um.

Ausbeute : 2,6 g = 43% d.Th.

Farblose Kristalle.

Smp.: 130°C. ( Lit.<sup>175</sup>): Smp.: 129°C ).

Analyse : C<sub>18</sub>H<sub>18</sub> ( 234,36 )  
ber.: C 92,23% H 7,76%  
gef.: C 92,20% H 7,70%

IR - Spektrum (KBr): 1610 cm<sup>-1</sup> (C=C); 848 cm<sup>-1</sup> (=C-H).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Deutero-chloroform  
mit TMS als inneren Standart  
Konz.: 60 mg / 0,4 ml  
Temp.: 22°C.

---

175) A.V. Dombrovskij und N.J. Ganuschak, Zhur.Obshschei  
Khim.31, 1896, (1961);  
C.A. 55, 24675g (1961).

$\delta = 2,55 \tau$  ( m, 10 H, aromat. H );  
 $\delta = 3,06 \tau$  ( s, 2 H, = C-H );  
 $\delta = 7,85 \tau$  ( s, 6 H,  $\text{CH}_3$  ).

7.44. Darstellung von 3,6-Diphenyl-4,5-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure-(1,2)-anhydrid

Zu einer Lösung von 1 g 2,3-Diphenyl-1,4-diphenyl-butadien-(1,3) in 20 ml absolutem Benzol fügt man 0,440 g Maleinsäureanhydrid und kocht 10 Stunden am Rückflußkühler. Nach Vertreiben des Benzols kristallisiert man den festen Rückstand aus Cyclohexan um.

Ausbeute : 1,21 g = 86% d.Th.

Farblose Kristalle.

Smp.:  $164^{\circ}\text{C}$ .

( Lit. <sup>175</sup> ): Smp.:  $163 - 164^{\circ}\text{C}$  ).

Analyse :  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3$  ( 332,42 )

ber.: C 79,49% H 6,07%

gef.: C 79,77% H 5,97%

IR - Spektrum (KBr):  $1840 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1760 \text{ cm}^{-1}$  ( C=O );

7.45. Darstellung von 2,3-Diphenylbutadien-(1,3)

Zu einer aus 19 g ( 0,053 Mol ) Methyl-triphenylphosphonium-bromid dargestellten Lösung von Methylen-triphenylphosphoran in 100 ml heißem absolutem Benzol fügt man unter magnetischer Rührung und Stickstoffschutz 5,3 g ( 0,025 Mol ) Benzil. Durch die stark exotherme Reaktion siedet das Benzol bei der Zugabe des Diketons heftig auf. Nach dem das Schlenkrohr mit schwarzem Papier umwickelt und so gegen einfallendes Licht hinreichend geschützt ist, rührt man zwei Stunden bei Zimmertemperatur und kocht sodann noch eine Stunde am Rückflußkühler. Der Stickstoffschutz wird entfernt, das Solvens abgedampft und der Rückstand mit 50 ml Essigester versetzt, wodurch das Triphenylphosphinoxid nach dem Anreiben zur Kristallisation kommt. Um die Abscheidung zu vervollständigen, läßt man langsam und unter Rühren 80 ml Cyclohexan in das heterogene Reaktionsgemisch einfließen und läßt sechs Stunden bei Raumtemperatur im Dunkeln stehen. Das Triphenylphosphinoxid wird abgesaugt, das Filtrat im Vakuum sorgfältig eingedampft und der Rückstand mit 10 ml Methanol aufgenommen. Nach starkem Abkühlen der alkoholischen Lösung mit flüssiger Luft bringt man den Kohlenwasserstoff durch Anreiben zur Kristallisation.

Ausbeute : 2,1 g = 40% d.Th.

Farblose Kristalle.

Smp.: 44 - 46°C.

Der in der Literatur <sup>176)</sup> angegebene Schmelzpunkt von 50 - 51°C konnte nicht erreicht werden.

---

176) K.Alder und J.Hayden, Liebigs Ann.Chem.

570, 201, 212 ( 1950 ).

Auch die ungenauen analytischen Werte zeigen den mangelnden Reinheitsgrad der Verbindung an.

|         |   |                |            |
|---------|---|----------------|------------|
| Analyse | : | $C_{16}H_{14}$ | ( 206,30 ) |
|         |   | ber.: C 93,15% | H 6,85%    |
|         |   | gef.: C 93,59% | H 6,36%    |

7.46. Darstellung von 4,5-Diphenyl-1,2,3,6-tetrahydro-  
diphthalsäure-(1,2)-anhydrid

0,7 g 2,3-Diphenylbutadien-(1,3) werden in 20 ml was-  
serfreiem Benzol gelöst und nach Zusatz von 0,32 g  
Maleinsäureanhydrid zwei Stunden am Rückflußkühler er-  
hitzt. Sodann vertreibt man das Solvens und kristalli-  
siert den festen Rückstand aus wenig Essigester um.

Ausbeute : 0,9 g = 88% d.Th.

Farblose Kristalle.

Smp.: 164 - 165°C.

( Lit. 176): Smp.: 164,5°C ).

|         |   |                   |            |
|---------|---|-------------------|------------|
| Analyse | : | $C_{20}H_{16}O_3$ | ( 304,36 ) |
|         |   | ber.: C 78,91%    | H 5,31%    |
|         |   | gef.: C 78,92%    | H 5,48%    |

IR - Spektrum (KBr): 1830  $cm^{-1}$  und 1770  $cm^{-1}$  (C=O);  
763  $cm^{-1}$  und 695  $cm^{-1}$  ( $C_6H_5$ ).

7.47. Darstellung von 9,10-Dibenzyliden-acenaphthen

7.47.1. Durch Umsetzung von Acenaphthenchinon mit Benzyliden-triphenylphosphoran

Zu einer aus 20 g ( 0,05 Mol ) Benzyl-triphenylphosphonium-chlorid dargestellten salz- und ammoniakfreien Lösung von Benzyliden-triphenylphosphoran in 150 ml wasserfreiem Benzol fügt man rasch unter Stickstoffschutz und magnetischer Rührung 4,5 g ( 0,025 Mol ) Acenaphthochinon <sup>177)</sup>, wobei das Reaktionsgemisch eine dunkelrote Farbe annimmt und sich merklich erwärmt. Sodann wird unter Beibehaltung der Rührung eine Stunde zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen zersetzt man mit 20 ml wasserfreiem Äthanol und kocht eine weitere Stunde am Rückflußkühler. Man entfernt den Inertgasschutz, vertreibt das Solvens im Vakuum, versetzt den Rückstand mit 50 ml Äthanol und dampft nochmals ab. Eine kleine Probe des zurückbleibenden dunklen, viskosen Produktes wird in ein Reagenzglas übergeführt, mit Methanol versetzt und zur Kristallisation angerieben. Sodann löst man die Hauptmenge des zähen Öles unter Erwärmen und Umschwenken in 150 ml Methanol, kühlt ab und fügt die hergestellten Impfkristalle zu. Nach 48-stündigem Stehen wird die Substanz abgesaugt und aus einem Gemisch von 1 Teil Essigester und 1 Teil Methyläthylketon umkristallisiert.

Ausbeute : 1,8 g = 22% d.Th.

Smp.: 154°C.

( Lit. <sup>155)</sup>: Smp.: 142°C. ).

---

177) C.F.H. Allen und J.A. Van Allan, Org. Syntheses Coll.Vol. 3, 1, (1962).

Lange gelbe Nadeln.

Analyse :  $C_{26}H_{18}$  ( 330,44 )

ber.: C 94,50% H 5,50%

gef.: C 94,44% H 5,23%

Osmometrisch bestimmtes Molekulargewicht in Chloroform:

ber.: 330 gef.: 328

IR - Spektrum(KBr):  $3010\text{ cm}^{-1}$  und  $842\text{ cm}^{-1}$  (=CH).

7.47.2. Durch Vergleichssynthese aus Benzyl-magnesiumchlorid und Acenaphthenchinon nach N.Maxim<sup>155)</sup>

a) 9,10-Dihydroxy-9,10-dibenzyl-acenaphthen

Zu einer aus 2,4 g Magnesium und 12 g Benzylchlorid dargestellten Lösung von Benzyl-magnesiumchlorid in 200 ml wasserfreiem Äther fügt man unter mechanischer Rührung in kleinen Portionen 6 g Acenaphthenchinon. Man rührt 1/2 Stunde bei Raumtemperatur und kocht sodann noch eine Stunde am Rückflußkühler. Nach Beendigung der Reaktion versetzt man vorsichtig mit 150 ml Wasser und bringt anschließend mit verdünnter Schwefelsäure auf pH 6 - 7. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand nach Vertreiben des Äthers aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute : 5 g = 42% d.Th.

Smp.:  $174^{\circ}\text{C}$ .

( Lit. <sup>155)</sup>: Smp.:  $174^{\circ}\text{C}$ . ).

b) 9,10-Dibenzylliden-acenaphthen

3,8 g des Diols werden in 40 ml Eisessig suspendiert und 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei sich das Reaktionsgemisch deutlich gelb färbt. Sodann engt man auf 20 ml ein und gießt die Lösung in 60 ml Wasser, wobei sich eine gelbe amorphe Substanz abscheidet. Unter Behandlung mit Tierkohle kristallisiert man aus einem Gemisch von 1 Teil Essigester und 1 Teil Methyl-äthylketon um.

Ausbeute : 700 mg = 19% d.Th.

Gelbes Kristallpulver.

Smp.: 143 - 144°C.

( Lit.<sup>155</sup>): Smp.: 142°C.).

Trotz der voneinander abweichenden Schmelzpunkte sind die Infrarot- Spektren beider nach 7.47.1. und 7.47.2. dargestellten Verbindungen deckungsgleich.

7.48. Darstellung von  $\Delta^9$ -Oktalindicarbonsäure-(2,3)-anhydrid

Zu einer aus 20 g Methyl-triphenylphosphonium-bromid dargestellten salz- und ammoniakfreien Lösung von Methyl-triphenylphosphoran in 180 ml wasserfreiem Benzol tropft man unter Stickstoffschutz und magnetischer Rührung eine Mischung von 2,8 g Cyclohexan-dion-(1,2) <sup>178)</sup>

---

178) C.C. Hach, C.V. Banks und H. Diehl,  
Org. Syntheses 32, 35, (1952).

in 30 ml absolutem Benzol, wobei sich das Reaktionsgemisch stark erwärmt. Nach zweistündigem Erhitzen am Rückflußkühler läßt man Abkühlen, entfernt den Inertgasschutz und destilliert sodann sämtliche Flüssigkeit in eine gekühlte Vorlage, in der sich 2,1 g Maleinsäureanhydrid befindet. Wenn fast alles Benzol übergegangen ist, beschickt man den Destillationskolben mit 50 ml Xylol und treibt nochmals sämtliche Flüssigkeit bei Normaldruck durch Destillation in die Vorlage. Nach Stehen über Nacht wird 1/2 Stunde am Rückflußkühler gekocht, heiß durch ein Faltenfilter gegossen und das Solvens im Wasserstrahlvakuum verdampft. Man löst den Rückstand in wenig siedendem Äther, kühlt im Eisschrank über zwei Tage auf  $-20^{\circ}$  und saugt den Niederschlag ab. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man aus Cyclohexan um.

Lange abgeplattete Spieße aus Cyclohexan.

Ausbeute : 2,4 g = 46% d.Th.

Smp.:  $143^{\circ}\text{C}$ .

( Lit.<sup>179)</sup>: Smp.:  $139,5 - 140^{\circ}\text{C}$  ).

|         |   |                                        |            |
|---------|---|----------------------------------------|------------|
| Analyse | : | $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ | ( 206,26 ) |
|         |   | ber.: C 69,86%                         | H 6,85%    |
|         |   | gef.: C 70,01%                         | H 6,74%    |

IR - Spektrum (KBr):  $2800\text{ cm}^{-1}$  (CH);  $1830\text{ cm}^{-1}$  und  $1760\text{ cm}^{-1}$  (C=O).

---

179) W.J.Bailey und H.R.Golden, J.Am.Chem.Soc. 75, 4780, (1953).

A.T.Blomquist u. D.T.Longone, J.Am.Chem.Soc. 79, 3916, (1957)

7.49. Darstellung von 1,2-Dibenzyliden-cyclohexan

Zu einer aus 20 g (0,54 Mol) Benzyl-triphenylphosphonium-chlorid dargestellten salz- und ammoniakfreien Lösung von Benzyliden-triphenylphosphoran in 150 ml wasserfreiem Benzol gibt man eine Mischung von 2,8 g Cyclohexadion-(1,2) <sup>178)</sup> in 20 ml absolutem Benzol und kocht 70 Stunden unter Stickstoffschutz und magnetischer Rührung am Rückflußkühler, wobei das Reaktionsgefäß mit schwarzem Papier umwickelt ist. Nach Zugabe von 3 g Methyljodid erhitzt man eine weitere halbe Stunde zum Rückfluß und saugt das Methyl-triphenylphosphonium-jodid (1 - 2 g) ab. Das Solvens wird vertrieben und der Rückstand nach Zufügen von 100 ml Äthanol nochmals bis zur Trockenheit eingeeengt. Anschließend löst man in 150 ml Methanol und kühlt das Stoffgemisch mehrere Stunden im Eisschrank auf  $-20^{\circ}$ , wobei sich die gewünschte Substanz abscheidet. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von 1 Teil Essigester und 1 Teil Äthanol und nachfolgender Sublimation bei  $150^{\circ}$  / 0,02 Torr.

Ausbeute : 3,7 g = 55% d.Th.

Farblose Kristalle.

Smp.:  $141,5^{\circ}$

(Lit. <sup>150)</sup>: Smp.:  $137,5^{\circ}\text{C.}$ )

|         |   |                              |          |
|---------|---|------------------------------|----------|
| Analyse | : | $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ | (260,40) |
|         |   | ber.: C 92,24%               | H 7,76%  |
|         |   | gef.: C 92,52%               | H 7,71%  |

IR - Spektrum (KBr):  $3010\text{ cm}^{-1}$  (=CH);  $2850\text{ cm}^{-1}$  und  $2750\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{>C-H}$ );  $1620\text{ cm}^{-1}$  (C=C);  $840\text{ cm}^{-1}$  (=CH).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Deutero-chloro-  
form mit TMS als inneren Standard.  
Konz.: 75 mg / 0,4 ml  
Temp.: 22°C

$\delta$  = 2,75  $\tau$  ( s, 10 H, arom. H );  
 $\delta$  = 3,40  $\tau$  ( s, 2 H, =CH- $\emptyset$  );  
 $\delta$  = 7,20 - 7,60  $\tau$  ( m, 4 H, CH<sub>2</sub> );  
 $\delta$  = 8,20 - 8,60  $\tau$  ( m, 4 H, CH<sub>2</sub> ).

7.50. Darstellung von 1,4-Diphenyl- $\Delta^9$ -oktalindicarbonsäure-(2,3)-anhydrid

1 g 1,2-Dibenzyliden-cyclohexan wird in 20 ml Benzol gelöst und nach Zugabe von 0,4 g Maleinsäureanhydrid 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man vertreibt das Benzol, löst den Rückstand in 30 ml Äther und läßt langsam an der Luft eindunsten. Das kristalline Produkt wird mit 15 ml eines Gemisches von 1 Teil Cyclohexan und 1 Teil Äther überschichtet, die groben Brocken unter der Flüssigkeit zerrieben und abgesaugt. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von 2 Teilen Ligroin und 1 Teil Benzol.

Ausbeute : 1,3 g = 93% d.Th.

Farblose Kristalle.

Smp.: 160 - 161°C.

Analyse : C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> ( 358,46 )  
ber.: C 80,40% H 6,20%  
gef.: C 80,46% H 6,23%

IR - Spektrum (KBr): 3000 cm<sup>-1</sup> (=CH); 1850 cm<sup>-1</sup> und  
1770 cm<sup>-1</sup> (C=O); 1220 cm<sup>-1</sup> (C-O).

7.51. Darstellung von 2-Oxo-3-methoxycarbonyl-methylen-indolin

7 g Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran werden unter Erwärmen in einem Gemisch von 40 ml absolutem Benzol und 10 ml absolutem Toluol gelöst und mit 3 g Isatin versetzt. Man erhitzt 2 Stunden am Rückflußkühler,engt sodann das Reaktionsgemisch auf 20 - 30 ml ein und fügt 30 ml Acetonitril zu. Nach Stehen über Nacht saugt man die Verbindung ab und kristallisiert aus Acetonitril um.

Ausbeute : 2,5 g = 60% d.Th.

Orangefarbene Nadeln.

Smp.: 188°C.

Analyse :  $C_{11}H_9NO_3$  ( 203,20 )

ber.: C 65,01% H 4,46%

gef.: C 65,07% H 4,74%

IR - Spektrum (KBr) : 3400  $cm^{-1}$  (NH); 1700  $cm^{-1}$  (C=O);  
1610  $cm^{-1}$  (C=C); 1205  $cm^{-1}$  (C-O).

NMR- Spektrum : Aufgenommen in Hexadeutero-dimethylsulfoxid mit TMS als inneren Standart.  
Konz.: 70 mg / 0,4 ml  
Temp.: 40°C.

$\delta$  = 0,60  $\tau$  ( s, 1 H, NH );

$\delta$  = 1,64  $\tau$  ( d, 1 H, arom. H );

$\delta$  = 2,65  $\tau$  ( t, 1 H, arom. H );

$\delta$  = 3,04  $\tau$  ( q, 2 H, arom. H );

$\delta$  = 3,35  $\tau$  ( s, 1 H, =CH );

$\delta$  = 6,15  $\tau$  ( s, 3 H.  $\begin{array}{c} \text{CO}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  ).

7.52. Darstellung von 2-Oxo-3-äthoxycarbonylmethylen-indolin

10,5 g Äthoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran werden mit 4,4 g Isatin wie in Vorschrift 7.51. behandelt. Man vertreibt das Lösungsmittel, kocht den Rückstand mit 30 ml Acetonitril kurz auf und läßt einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute : 4,8 g = 74% d.Th.

Orangerote Nadeln.

Smp.: 163°C.

Analyse :  $C_{12}H_{11}NO_3$  ( 217,23 )

ber.: C 66,35% H 5,11%

gef.: C 66,59% H 4,88%

IR - Spektrum (KBr): 3120  $cm^{-1}$  (NH); 1700  $cm^{-1}$  (C=O);  
1620  $cm^{-1}$  (C=C); 1200  $cm^{-1}$  (C-O).

7.53. Darstellung von Oxindol-(3)-essigsäure-methylester

1,8 g 2-Oxo-3-methoxycarbonylmethylen-indolin werden in Eisessig mit Zinkstaub analog zur Vorschrift 7.25. behandelt. Man engt die Eisessigfiltrate ein und versetzt mit 200 ml Wasser. Scheidet sich die Substanz nach Zugabe von Wasser ölig ab, so wird mit 100 ml Äther überschichtet, gut durchgeschüttelt und der Äther im Vakuum auf der wäßrigen Phase verdampft, wobei sich die gewünschte Substanz kristallin abscheidet. Die Reinigung

erfolgt durch je einmaliges Umkristallisieren aus Äthanol und Acetonitril.

Ausbeute : 1,4 g = 78% d.Th.

Farblose Kristalle.

Smp.: 175°C.

Analyse :  $C_{12}H_{13}NO_3$  ( 205,22 )

ber.: C 64,38% H 5,41%

gef.: C 64,65% H 5,49%

IR - Spektrum (KBr): 3100  $cm^{-1}$  (NH); 1720  $cm^{-1}$  und  
1700  $cm^{-1}$  (C=O); 765  $cm^{-1}$  (o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

#### 7.54. Darstellung von Oxindol-3-essigsäure-äthylester

3 g 2-Oxo-3-äthoxycarbonylmethylen-indolin werden analog zur Vorschrift 7.25. mit Zinkstaub in 110 ml Eisessig reduziert und wie in Vorschrift 7.53. aufgearbeitet. Zur Reinigung kristallisiert man aus einem Gemisch von 1 Teil Tetrachlorkohlenstoff und 1 Teil Petroläther um.

Ausbeute : 2,5 g = 75% d.Th.

Farblose Kristalle.

Smp.: 95°C.

( Lit. <sup>156</sup>); Smp.: 95°C )

Analyse :  $C_{12}H_{13}NO_3$  ( 219,25 )

ber.: C 65,82% H 5,99%

gef.: C 65,61% H 5,72%

IR - Spektrum (KBr):  $3100\text{ cm}^{-1}$  (NH);  $1700\text{ cm}^{-1}$  (C=O);  
 $748\text{ cm}^{-1}$  (o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

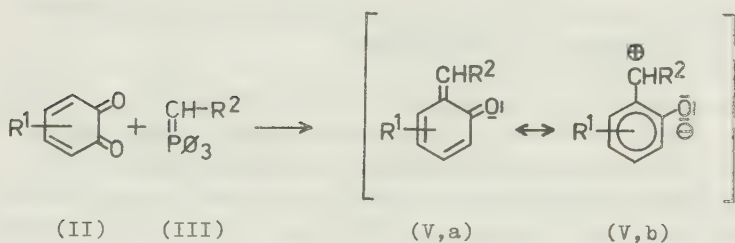
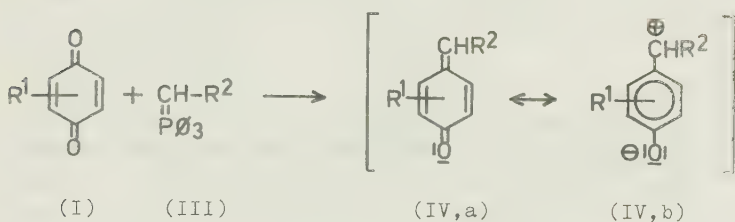
7.55. Die IR - Spektren wurden mit dem Spektral-  
photometern der Firma Beckmann, Modell  
IR 5 A und IR 7 aufgenommen.  
Für die NMR- Spektren wurden Geräte der  
Firma Japan Elektron Optics Laboratory benutzt.  
Die Protonenresonanz wurde bei 60 Mc und  
100 Mc durchgeführt.

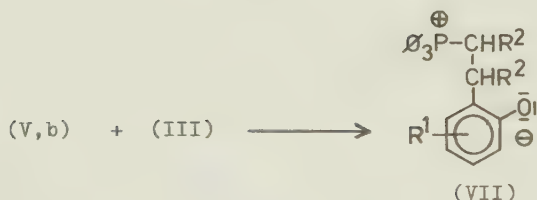
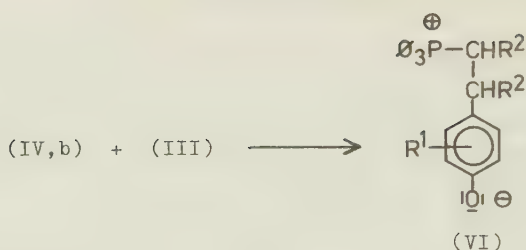


# 8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Umsetzungen von p-Chinonen (I) und o-Chinonen (II) mit Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran ( $R^2 = CO_2CH_3$ ) und Benzyliden-triphenylphosphoran ( $R^2 = C_6H_5$ ) (III) in der gleichen Reaktionsfolge ablaufen.

Durch eine primär stattfindende Wittig-Reaktion werden die Methylenchinone (IV) und (V) gebildet. Diese addieren infolge ihrer starken Polarisierung [(IV,b) und (V,b)] augenblicklich ein weiteres Molekül Ylid (III), wobei die Triphenylphosphonium-phenolat-betaine (VI) und (VII) entstehen.

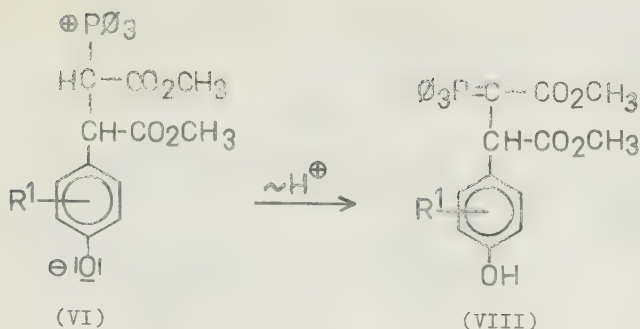




Die nicht faßbaren Betainzwischenstufen (VI) und (VII) stabilisieren sich in Abhängigkeit von den Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  zu unterschiedlichen Endprodukten.

1. Umsetzungen von Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran mit p-Chinonen

Das intermediär entstehende Triphenylphosphonium-phenolatbetain (VI) ( $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) geht unter Protonenwanderung in das tautomere 2-(4-Hydroxyaryl)-1,2-dimethoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran (VIII) über, da die Phenolat-Sauerstoff-Funktion in (VI) eine hinreichend hohe Basizität besitzt, um das zum Phosphor  $\alpha$ -ständige acide Proton abzulösen.



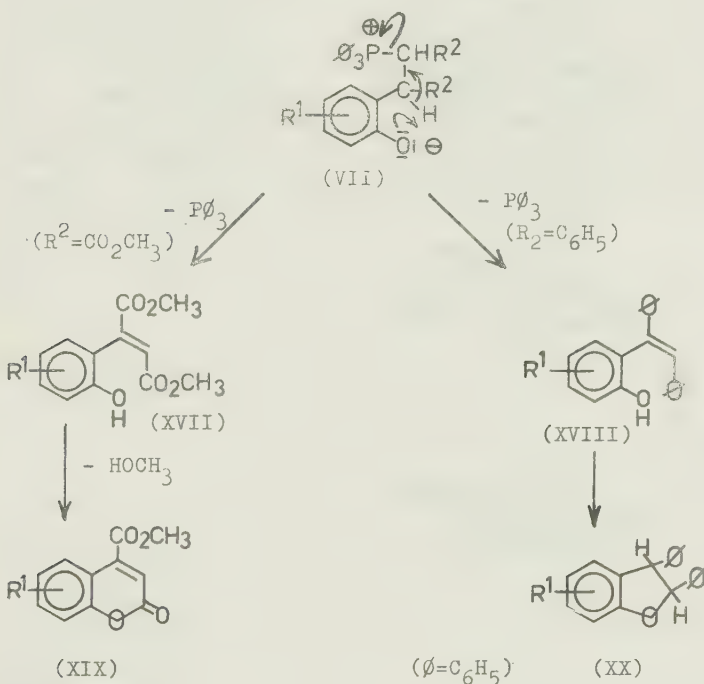
Die Verbindungen (VIII) werden durch die alkalische Hydrolyse in die 4-Hydroxyaryl-bernsteinsäuren (IX) überführt, welche mit Acetanhydrid die 4-Acetoxyaryl-bernsteinsäureanhydride (X) liefern.

Der durch Carbonsäuren katalysierte Hofmann-Abbau führt in Abhängigkeit der Substituenten  $\text{R}^1$  zu einem unterschiedlichen Verhältnis an 4-Hydroxyaryl-fumarsäuredimethylester (XI) und 4-Hydroxyaryl-maleinsäuredimethylester (XII), deren konfigurative Zuordnung durch alkalische Hydrolyse zu den entsprechenden 4-Hydroxyaryl-fumarsäuren (XIII) bzw. 4-Hydroxyaryl-maleinsäuren (XIV) gelang. Von diesen liefert nur die letztere cis-isomere Verbindung mit Acetanhydrid ein monomeres cyclisches 4-Acetoxyphenyl-maleinsäureanhydrid (XV). Eine Diels-Alder-Reaktion von (XV) mit 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) führt zum substituierten Tetrahydrophthalsäureanhydrid (XVI).

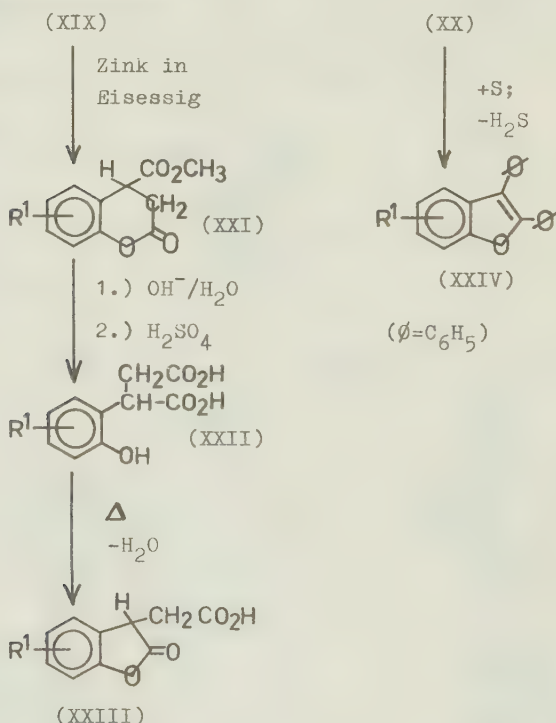


4. Umsetzungen von Methoxycarbonyl-methylen-triphenyl- und Benzyliden-triphenylphosphoran mit o-Chinonen

Das intermediär entstehende Triphenylphosphonium-phenolatbetain (VII) ist äußerst instabil und unterliegt augenblicklich einem intramolekularen Hofmann-Abbau unter Bildung der o-Hydroxyaryl-fumarsäuredimethylester (XVII) ( $R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) bzw. der o-Hydroxyarylstilbene (XVIII) ( $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ). (XVII) und (XVIII) können ebenfalls nicht in Substanz gefaßt werden, da wegen der hohen Ringbildungstendenz sofortige Cyclisierung zu den Cumarincarbonsäure-methylestern (XIX) ( $R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) bzw. zu den 2,3-Diphenylcumaranen (XX) ( $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) stattfindet.



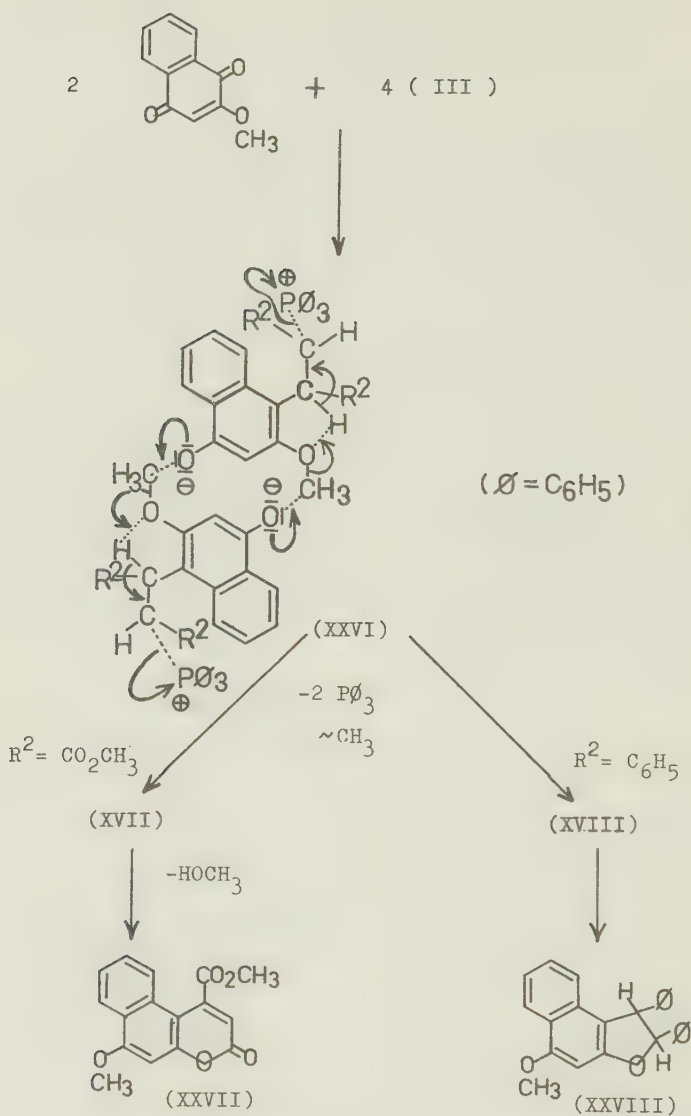
Die Verbindungen (XIX) und (XX) wurden chemischen Folge-reaktionen unterworfen. So liefern die Cumarincarbonsäure-(4)-methylester durch Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig die entsprechenden 3,4-Dihydrocumarincarbonsäure-(4)-methylester (XXI), deren Hydrolyse zu den 2-Hydroxyaryl-bernsteinsäuren (XXII) führt. Beim Erhitzen gehen diese unter Wasserabspaltung in die Cumaranon-(2)-essigsäuren-(3) (XXIII) über. Die 2,3-Diphenylcumarane (XX) werden mit Schwefel bei höherer Temperatur zu den 2,3-Diphenylcumaronen (XXIV) dehydriert.



3. Umsetzung von Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran und Benzyliiden-triphenylphosphoran mit 2-Methoxy-naphthochinon-(1,4)

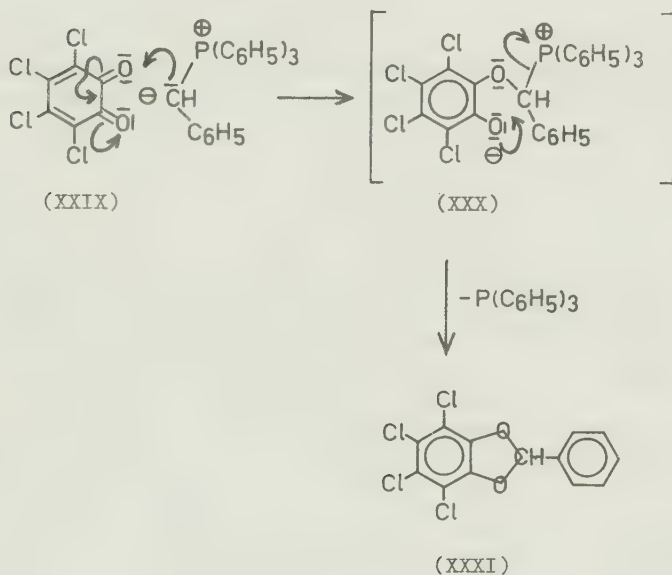
Die enge reaktive Verwandtschaft zwischen o- und p-Chinonen kommt in der Umsetzung der Alkyliden-triphenylphosphorane (III) mit 2-Methoxynaphthochinon-(1,4) zum Ausdruck. Bei Einhaltung milder thermischer Bedingungen kann das Triphenylphosphonium-phenolat-betain (VI) (wenn  $R^2 = C_6H_5$ ) gefaßt werden oder es stabilisiert sich entsprechend dem Reaktionstyp 1. (wenn  $R^2 = CO_2CH_3$ ) unter Protonenwanderung zum Phosphoran (VIII).

Werden jedoch die Reaktionen in der Hitze durchgeführt, so kommt es nach Durchlaufen des Übergangszustandes (XXVI) unter synchron stattfindender Methylgruppenverschiebung und Hofmann-Eliminierung zur Bildung von Verbindungen des Typs (XVII) ( $R^2 = CO_2CH_3$ ) bzw. (XVIII) ( $R^2 = C_6H_5$ ), welche - wie unter 2. beschrieben - zum 5,6-Benzo-7-methoxy-cumarincarbonsäure-(4)-methylester (XXVII) (wenn  $R^2 = CO_2CH_3$ ) bzw. zum 2,3-Diphenyl-4,5-benzo-6-methoxy-cumaran (XXVIII) (wenn  $R^2 = C_6H_5$ ) cyclisieren.



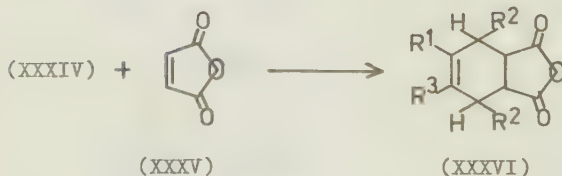
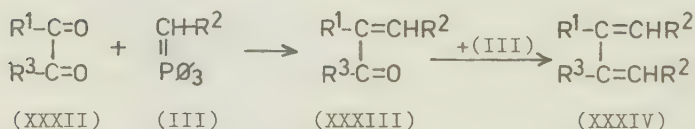
4. Umsetzung des Benzyliden-triphenylphosphorans mit  
Tetrachlor-o-benzochinon

Einen gänzlich andersartigen Verlauf nimmt die Reaktion des Benzyliden-triphenylphosphorans (III) ( $R^2 = C_6H_5$ ) mit Tetrachlor-o-benzochinon (XXIX), wobei über das vermutete Zwischenprodukt (XXX) das 2-Phenyl-4,5,6,7-tetrachlor-benzodioxol-(1,3) (XXXI) gebildet wird.



5. Umsetzungen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit 1,2-Diketonen

Je nach Raumerfüllung der Substituenten  $R^1, R^2$  und  $R^3$  setzen sich 1,2-Diketone (XXXII) mit Alkyliden-triphenylphosphoranen (III) ( $R^2=H$ ), ( $R^2=C_6H_5$ ) entweder unter Ablauf einer einfachen Wittig-Reaktion zum  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Keton (XXXIII) um oder bilden durch doppelte Wittig-Reaktion substituierte 1,3-Diene (XXXIV). Damit unterscheiden sich 1,2-Diketone (XXXII) in ihrem reaktiven Verhalten deutlich von den Chinonen (I) und (II). Durch eine Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid (XXXV) können die 1,3-Diene (XXXIV) in die 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäure-(1,2)-anhydride (XXXVI) übergeführt werden.



## L e b e n s l a u f

Hans-Jochen L a n g

geboren am 18. März 1940 in Tanna / Krs. Schleiz  
als Sohn des Gerbermeisters Otto Lang und seiner  
Ehefrau Elfriede, geb. Haller.

Nach achtjährigem Besuch der Volksschule in Tanna  
trat ich 1954 in die Oberschule Schleiz ein, an der  
ich 1958 das Reifezeugnis erhielt.

Nach dem Verlassen der Sowjetischen Besatzungszone  
nahm ich im gleichen Jahre an einem Ergänzungskurs  
für Sowjetzonenabiturienten in Erlangen teil und  
begann im Sommersemester 1959 das Studium der Chemie  
an der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort bestand  
ich die Diplomchemiker-Vorprüfung ( Mai 1963 ) und  
die Diplomchemiker-Hauptprüfung ( November 1965 ).  
Unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H.J. Bestmann  
führte ich vom November 1965 bis Februar 1967 die  
Diplomarbeit aus.





## **Offsetdruck-Fotodruck**

---

**J. Hög, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990**

---